

Einfluss verschiedener Bleichfolgen auf die Hemicellulosenzusammensetzung und -verteilung über den Querschnitt der Faserwand

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)

vorgelegt von
Dipl.-Ing. Maren Freese

Gutachter:

Herr Prof. Dr.-Ing. habil. Klaus Fischer
Technische Universität Dresden, Institut für Pflanzen- und Holzchemie

Herr Prof. Dr. Prof. Dr.-Ing. Harald Großmann
Technische Universität Dresden, Professur für Papiertechnik

Dresden, 13.04.2010

Erklärung des Promovenden

Die Übereinstimmung dieses Exemplars mit dem Original der Dissertation zum Thema:

„Einfluss verschiedener Bleichfolgen auf die Hemicellulosenzusammensetzung und -verteilung über den Querschnitt der Faserwand“

wird hiermit bestätigt.

Maren Freese

Dresden, am 13.04.2010

Inhaltsverzeichnis

A.	Einleitung und Zielstellung	1
B.	Theoretische Grundlagen	3
B.1	Chemische Zusammensetzung des Holzes	3
B.1.1	Cellulose	3
B.1.1.1	Molekulare Struktur der Cellulose	4
B.1.1.2	Chemischer Charakter der Cellulose	4
B.1.1.3	Übermolekulare Struktur der Cellulose	5
B.1.2	Hemicellulosen	6
B.1.3	Lignin	8
B.2	Morphologie des Nadelholzes	9
B.3	Struktur der Zellwand	9
B.3.1	Aufbau der Zellwandschichten	10
B.3.2	Chemische Zusammensetzung der Zellwandschichten	11
B.4	Holzaufschlussverfahren	12
B.4.1	Sulfatverfahren	12
B.4.1.1	Chemische Reaktionen am Lignin	13
B.4.1.2	Chemische Reaktionen an Polysacchariden	15
B.4.1.3	Xylanadsorption	16
B.4.1.4	Zellstoffcharakteristik	16
B.4.2	Saures Sulfitverfahren	17
B.4.2.1	Chemische Reaktionen am Lignin	18
B.4.2.2	Chemische Reaktionen an Polysacchariden	19
B.4.2.3	Zellstoffcharakteristik	20
B.5	Bleiche von Zellstoffen	21
B.5.1	Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoffstufe (EOP-Stufe)	21
B.5.1.1	Chemische Reaktionen am Lignin	22
B.5.1.2	Chemische Reaktionen an Polysacchariden	25
B.5.2	Bleiche mit Ozon	26
B.5.2.1	Chemische Reaktionen	27
B.5.3	Bleiche mit Wasserstoffperoxid	29
B.5.4	Bleiche mit Peressigsäure	30
B.5.4.1	Chemische Reaktionen	31
B.6	Komponentenverteilung über die Faserwand – Sulfit- und Sulfatzellstoff	34
B.7	Einfluss der Hemicellulosen auf die Papiereigenschaften	38
C.	Untersuchungsmaterial und Methoden	41
C.1	Probenmaterial	41
C.1.1	Ungebleichter Sulfitzellstoff	41
C.1.2	Endgebleichter Sulfatzellstoff	41
C.2	Bleichversuche – Fichtensulfitzellstoff	41
C.2.1	Einzelstufen	41
C.2.1.1	Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoffstufe	41
C.2.1.2	Ozonstufe	42
C.2.1.3	Peressigsäurestufe	42
C.2.2	Bleichsequenzen	42
C.2.2.1	EOP-Z-P – Sequenz	42
C.2.2.2	EOP-PAA-P – Sequenz	43

C.3	Zellstoffcharakterisierung	43
C.3.1	Kappa-Zahl und Viskosität.....	43
C.3.2	Hemicellulosenzusammensetzung	44
C.3.2.1	Zellstoff-Probenvorbereitung	44
C.3.2.2	Hydrolyse mit Trifluoressigsäure (TFA).....	45
C.3.2.3	Bestimmung der Hemicellulosenzusammensetzung mittels HPLC-LCMS.	47
C.3.3	Verteilung der Hemicellulosenzusammensetzung über den Faserquerschnitt.	48
C.3.3.1	Chemisches Abschälen.....	48
C.3.4	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	49
C.4	Bestimmung der Molmassenverteilung.....	50
C.5	Laborblattbildung	51
C.5.1	Mahlung	51
C.5.2	Blattbildung.....	52
C.6	Prüfung der Papiereigenschaften.....	52
C.6.1	Probenvorbereitung	52
C.6.2	Dimensionseigenschaften.....	52
C.6.2.1	Bestimmung der flächenbezogenen Masse	53
C.6.2.2	Einzelblattdicke und scheinbare Blattdicke	53
C.6.3	Optische Eigenschaften	53
C.6.4	Festigkeitseigenschaften.....	53
C.6.4.1	Bruchkraft, Zugfestigkeit, Reißlänge und Elastizitätsmodul	53
C.6.4.2	Weiterreißarbeit nach Brecht-Imset	54
C.6.4.3	Berstfestigkeit nach Mullen	54
D.	Ergebnisse und Diskussion.....	55
D.1	Einstufiger Bleichversuch	55
D.1.1	Ligninabbau und Viskositätsveränderung der einstufig-teilgebleichten Zellstoffe	55
D.1.2	Strukturbestimmung der Faseroberfläche	55
D.1.3	Hemicellulosenzusammensetzung	58
D.1.4	Hemicellulosenverteilung über den Querschnitt der Faserwand.....	59
D.1.4.1	Zuordnung der Zellwandschichten der abgeschälten Zellstoffe	59
D.1.4.2	Hemicellulosenverteilung.....	62
D.1.5	Vergleich der optischen Eigenschaften der einstufigen Bleichsequenzen ...	65
D.1.6	Vergleich der physikalischen Eigenschaften der einstufigen Bleichsequenzen.....	66
D.1.6.1	Mahlbarkeit	66
D.1.6.2	Statische und dynamische Festigkeiten.....	66
D.1.7	Zusammenfassender Vergleich der einzelnen Bleichstufen.....	70
D.2	Vergleich von Bleichsequenzen	71
D.2.1	Ligninabbau und Viskositätsveränderung bei verschiedenen Bleichsequenzen.....	71
D.2.2	Strukturbestimmung der Faseroberfläche	72
D.2.3	Hemicellulosenzusammensetzung	75
D.2.4	Hemicellulosenverteilung über den Querschnitt der Faserwand.....	76
D.2.4.1	Zuordnung der Zellwandschichten der abgeschälten Zellstoffe	76
D.2.4.2	Hemicellulosenverteilung.....	76
D.2.5	Einfluss der Bleichsequenzen auf die Molmassenverteilung.....	78
D.2.6	Vergleich der optischen Eigenschaften der endgebleichten Zellstoffe	80

D.2.7	Vergleich der statischen und dynamischen Festigkeitseigenschaften der endgebleichten Zellstoffe	80
D.2.8	Zusammenfassender Vergleich der Bleichsequenzen	82
D.3	Vergleich der endgebleichten Sulfitzellstoffe mit dem endgebleichten Sulfatzellstoff	83
D.3.1	Strukturbestimmung der Faseroberfläche	84
D.3.2	Hemicellulosenzusammensetzung	84
D.3.3	Hemicellulosenverteilung über den Querschnitt der Faser	85
D.3.3.1	Zuordnung der Zellwandschichten der abgeschälten Zellstoffe	85
D.3.3.2	Hemicellulosenverteilung	85
D.3.4	Vergleich der Reißlänge und der dynamischen Festigkeiten	87
D.3.5	Zusammenfassung Vergleich Sulfit- und Sulfatzellstoff	87
E.	Zusammenfassung	89
F.	Anhang	V
F.1	Ergänzende Abbildungen und Grafiken	V
F.2	Hemicellulosenzusammensetzung der Faserrückstände	VI
F.3	Papierprüfung/ Daten	VIII
F.3.1	Scheinbare Blattdichte	VIII
F.3.2	Optische Eigenschaften	VIII
F.3.3	Mechanische Eigenschaften	VIII
G.	Abkürzungsverzeichnis	IX
H.	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	X
I.	Literaturverzeichnis	XIV

A. Einleitung und Zielstellung

Den größten Anteil der industriell genutzten Naturstoffe besitzt weltweit gesehen der Zellstoff als nachwachsender Rohstoff. Er spielt sowohl bei der Papierherstellung als auch in Form hochreiner Chemiezellstoffe eine wichtige Rolle.

Zellstoff ist ein wichtiger Bestandteil des Papiers und der größte Kostenfaktor bei dessen Produktion. Deshalb wird immer wieder versucht, die Einsatzmenge an Faserstoff zu Gunsten von Halb- und Füllstoffen zu verringern. Dies setzt eine hohe Qualität der Zellstofffasern in der Papierproduktion voraus, da zusätzlich auch die gestiegenen Ansprüche an die Bedruckbarkeit berücksichtigt werden müssen. Auch sollte die Recyclingfähigkeit der Fasern aufgrund der weiter steigenden Altpapiereinsatzquoten schon bei der Zellstoffherstellung mit beachtet werden. Die Fasereigenschaften, die zum Großteil von der Holzart abhängig sind, werden durch Einflussfaktoren wie Aufschluss, Bleiche und Mahlung mitbestimmt.

Die Bleichtechnologien haben sich in den letzten Jahrzehnten durch eine Umstellung auf elementarchlorfreie (ECF) und totalchlorfreie (TCF) Bleichsequenzen geändert. Die so gebleichten Zellstoffe besitzen andere Fasereigenschaften als die mit Chlor und dessen Verbindungen gebleichten und haben somit auch andere Auswirkungen auf Papiereigenschaften und -qualität. Da die Faserstoffbleiche einen wichtigen Einfluss auf die Qualität der Zellstofffasern und auf das Endprodukt Papier hat, sind Bleichverfahren immer wieder Gegenstand von Untersuchungen. Dabei wurden die optischen und mechanischen Eigenschaften, Viskositätsverluste, Verhornungsneigung und Vergilbung der mit unterschiedlichen Bleichverfahren behandelten Zellstoffe analysiert. Die Hemicellulosenzusammensetzung und die Hemicellulosenverteilung über den Querschnitt der Faser wurden jedoch bisher kaum berücksichtigt.

Hemicellulosen werden durch die verschiedenen Bleichverfahren unterschiedlich stark angegriffen und herausgelöst. Durch die Arbeit von Bachner et al. /10/ wurde der Einfluss der Hemicellulosen auf die statischen und dynamischen Festigkeiten bewiesen. Im Besonderen sind die statischen Festigkeiten, wie Berstfestigkeit und Zugfestigkeit, vom Gehalt der Hemicellulosen abhängig. Zudem spielt auch die Verteilung der Hemicellulosen über die Faserwand eine wichtige Rolle, da die auf der Faseroberfläche befindlichen Hemicellulosen die Faser-Faser-Bindung stark beeinflussen /122/.

Der Einfluss verschiedener Aufschlussverfahren auf die Hemicellulosenverteilung wurde bereits von Luce /107/, Treimanis /135/ und Bachner /9/ untersucht. Diese Forschungen, bei denen die Zellstoffproben chemisch abgeschält und analysiert wurden, stellen die Grundlage für die vorliegende Arbeit dar.

Ziel dieser Untersuchungen ist es, die Hemicellulosenzusammensetzung und -verteilung eines Fichtensulfitzellstoffes in Bezug auf die Veränderungen durch unterschiedliche Bleichverfahren zu analysieren und diese im Anschluss im Hinblick auf die Papiereigenschaften zu vergleichen.

Berücksichtigt werden in dieser Arbeit sowohl einzelne Bleichenstufen

- die Peroxidverstärkte Sauerstoffstufe (EOP)
- die Ozonstufe (Z)
- die Peressigsäurestufe (PAA)

als auch Bleichsequenzen

- EOP-Z-P
- EOP-PAA-P.

Ein weiterer Aspekt dieser Untersuchungen ist es, das moderne Verfahren der Peressigsäurebleiche hinsichtlich seiner Eigenschaften auf Faserstoff- und Papierqualität transparenter zu machen.

Durch die erhaltenen Ergebnisse sollen die einzelnen Bleichstufen in Bezug auf die Zusammensetzung der Hemicellulosen, die Verteilung über die Faserwand und die optischen und mechanischen Eigenschaften des Endproduktes verglichen werden und so die Möglichkeit zur Optimierung der Bleiche für die jeweilige Produktanwendung gefunden werden.

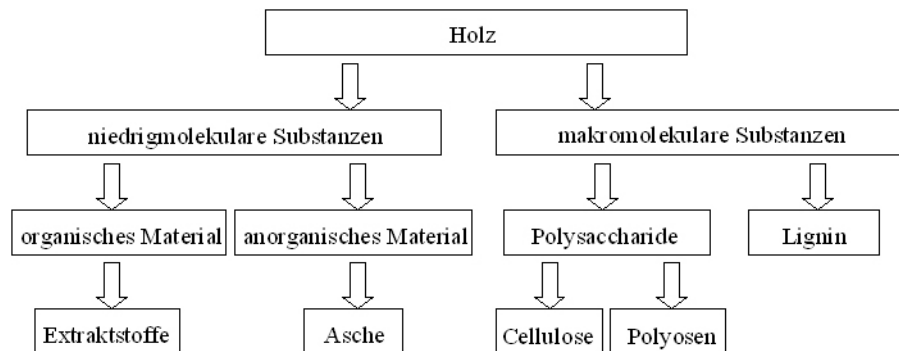
Ergänzend zu den Untersuchungen des Bleicheinflusses soll der endgebleichte Sulfitzellstoff mit einem endgebleichten Sulfatzellstoff verglichen werden, um so die Auswirkung des Aufschlusses auf die Faseroberfläche und die Hemicellulosenzusammensetzung und -verteilung über den Faserquerschnitt zu zeigen.

B. Theoretische Grundlagen

B.1 Chemische Zusammensetzung des Holzes

Holz besteht zum größten Teil aus makromolekularen Zellwandkomponenten wie Cellulose, Hemicellulosen und Lignin. Es beinhaltet aber auch Komponenten mit einem geringen Molekulargewicht wie Extraktstoffe und mineralische Substanzen (Abbildung B-1) /44/ (S. 26). Schwerpunkt dieser Arbeit sind die makromolekularen Substanzen.

Abbildung B-1: Schema der Holzkomponenten /44/ (S. 26)



In Tabelle B-1 sind die Anteile der einzelnen Holzbestandteile von Holzsorten, die in der Papierindustrie verwendet werden, dargestellt. Nadelhölzer besitzen einen geringeren Anteil an Polyosen als Laubhölzer. Der Polyosenanteil im Nadelholz wird von Eklund et al. /37/ (S. 12) mit 25-30 % angegeben.

Tabelle B-1: Chemische Bestandteile von Holz /44/ (S. 56f.)

	Holocellulose [%]	Cellulose [%]	Polyosen [%]	Pentosen [%]	Lignin [%]	Extraktstoffe [%]
<i>Picea abies</i> Europäische Fichte	80,9	46,0	15,3	8,3	27,3	2,0
<i>Pinus radiata</i> Kiefer		45,5	16,3	9,3	26,8	1,5
<i>Fagus sylvatica</i> Europäische Buche		49,1		22,0	23,8	0,8
<i>Populus tremuloides</i> Zitterpappel	80,3	49,4	21,2	17,2	18,1	3,8

Die Extraktstoffe von Nadelhölzern sind Harzsäuren, Fette und Phytosterine. In Laubhölzern hingegen gibt es keine Harze, sondern Wachse, Fette und Sterine.

B.1.1 Cellulose

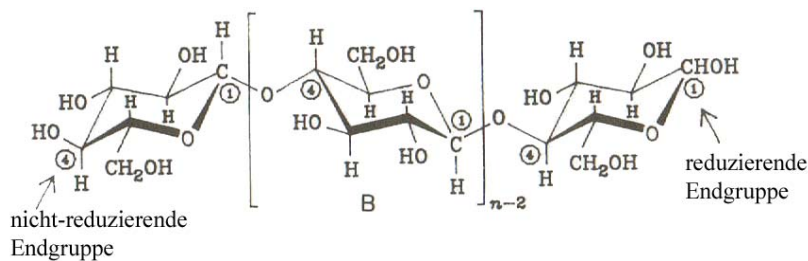
Die Cellulose stellt mit einem Anteil von knapp 50 % den massenmäßig bedeutendsten Baustoff des Holzes dar (Tabelle B-1) und bildet die Gerüstsubstanz der unverholzten Zellwand.

B.1.1.1 Molekulare Struktur der Cellulose

Die molekulare Struktur der Cellulose besteht aus 1,4- β -glukosidisch verbundenen D-Glucosemolekülen, die eine lineare, unverzweigte Molekülkette mit gleichartigen Einheiten und Bindungen formen. Die einzelnen Glucoseeinheiten sind abwechselnd um 180° gedreht und befinden sich in der energetisch günstigen Sesselkonfiguration. Aufgrund dieser Anordnung der β -D-Glucopyranose-Einheiten haben die Molekülketten eine gestreckte Orientierung (Abbildung B-2).

Die Endgruppen des Polymers unterscheiden sich hinsichtlich ihres Reaktionsverhaltens. Das Kettenende am C1-Kohlenstoffatom wirkt nach Umlagerung der Hydroxylgruppe in eine Aldehydgruppe reduzierend. Die Endgruppe am C4-Kohlenstoffatom besitzt keine reduzierenden Eigenschaften /12/ (S. 39, S. 61), /37/ (S. 14), /91/ (S. 7ff.).

Abbildung B-2: Molekulare Struktur der Cellulose /91/ (S. 7, S. 9)

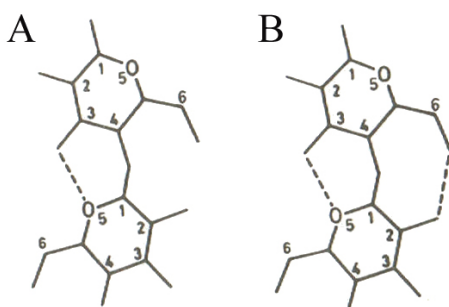


Die Anzahl der miteinander verknüpften Einheiten ergibt den Polymerisationsgrad (DP). Dieser liegt bei Holzcellulose bei ungefähr 10.000 /37/ (S. 14), /129/ (S. 56). Intensive chemische Behandlungen, wie Aufschluss und Bleiche, bringen einen drastischen Abfall des DP mit sich /44/ (S. 73). Aber auch schonendes Delignifizieren und Extrahieren verursachen Kettenkürzungen.

B.1.1.2 Chemischer Charakter der Cellulose

Der chemische Charakter des Cellulosemoleküls ist hauptsächlich durch die leichte Hydrolysierbarkeit der β -glukosidischen Bindung und durch die Reaktivität der drei Hydroxylgruppen je Grundeinheit gekennzeichnet /91/ (S. 8).

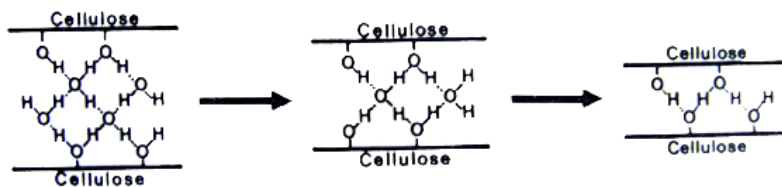
Abbildung B-3: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in Anlehnung an (A) Machessault, Liang /108/ und (B) Blackwell et al. /11/ (nach /91/ (S. 10))



Je nach Positionierung der funktionellen Hydroxylgruppen werden zwei Typen von Wasserstoffbrückenbindungen gebildet. Zum einen bilden OH-Gruppen angrenzender Glucose-Einheiten desselben Cellulosemoleküls intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (Abbildung B-3). Diese Verbindungen sind für die Steifheit der einzelnen Cellulosekette verantwortlich /11/, /108/. Zum anderen bilden OH-Gruppen benachbarter Cellulosemoleküle intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Sie sind für die Ausbildung der übergeordneten fibrillaren Strukturen (vgl. B.1.1.3) der Cellulose und Eigenschaften wie Löslichkeit und Kristallinität verantwortlich.

Wasserstoffbrückenbindungen werden zwischen nichttrockenen Zellen und Fasern sowie zwischen Wasser-OH-Gruppen und Cellulose-OH-Gruppen (Abbildung B-4) gebildet. Die Wasserabsorption von Cellulose hängt von der Anzahl der OH-Gruppen ab, die noch nicht mit anderen OH-Gruppen verbunden sind.

Abbildung B-4: Veränderung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Celluloseoberflächen bei Dehydrierung /44/ (S. 81)



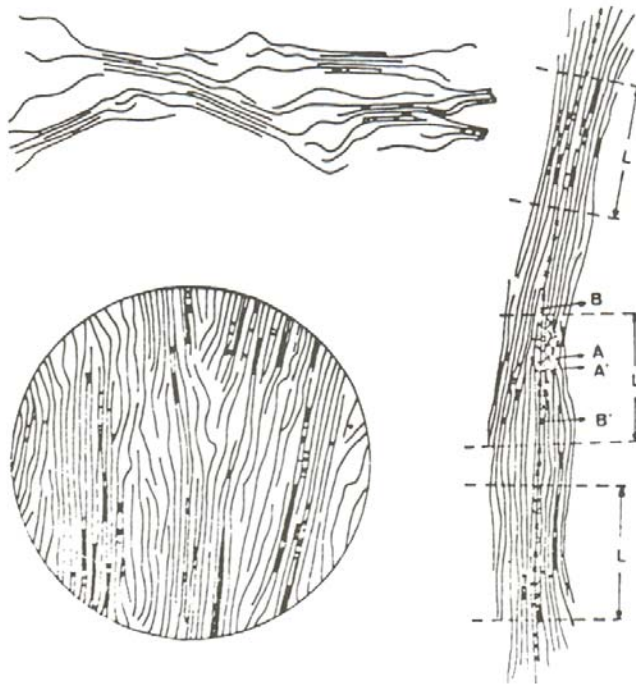
Mechanische Eigenschaften von Zellstoff und Papier werden von den Faser-Faser-Bindungen bestimmt, die auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhen /44/ (S. 76ff.), /91/ (S. 8ff.).

B.1.1.3 Übermolekulare Struktur der Cellulose

Die langen Kettenmoleküle der Cellulose lagern sich in übergeordneten Verbänden zusammen. Durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen (vgl. Abschnitt B.1.1.2) bilden sie parallele und kristalline Bereiche. Diese sogenannten Micellen sind in einer amorphen Matrix eingebaut. Aufgrund ihrer Länge durchlaufen die Makromoleküle der Cellulose verschiedene Micellen und somit auch amorphe Bereiche (Abbildung B-5) /91/ (S. 12ff.).

Die kleinste Einheit der so ausgebildeten übergeordneten Verbände ist die Elementarfibrille mit einem Durchmesser von 30 Å bis 35 Å. Mehrere solcher Elementarfibrillen bilden als nächst höheres System die Mikrofibrille. Mikrofibrillen bauen die einzelnen Faserwandschichten in verschiedener Textur auf (vgl. Kapitel B.3) und besitzen bei Fichtenholztracheiden einen Durchmesser von 210 Å bis 290 Å /77/, /78/, /79/.

Abbildung B-5: Micellenmodell /91/ (S. 14)



B.1.2 Hemicellulosen

Als Hemicellulosen bzw. Polyosen werden die Polysaccharide bezeichnet, die nicht aus Cellulose bestehen. Sie bilden zusammen mit der Reincellulose die Holocellulose. Die Hemicellulosen unterscheiden sich von Cellulose durch unterschiedliche Zuckereinheiten, kürzere Molekülketten, Seitengruppen, Seitenketten und Verzweigungen. Die Zuckereinheiten aus denen die Polyosen aufgebaut sind, lassen sich in Pentosen, Hexosen, Hexuronsäuren und Deoxyhexosen unterscheiden /44/ (S. 106). Die meisten Hemicellulosen haben einen DP von nur ca. 200. Sie lassen sich in Säuren leichter hydrolysieren und durch Alkalien leichter lösen als Cellulose /37/ (S. 15), /71/ (S. 465), /129/ (S. 60).

Tabelle B-2: Zuckerzusammensetzung in europäischen Hölzern /122/ (S. 97)

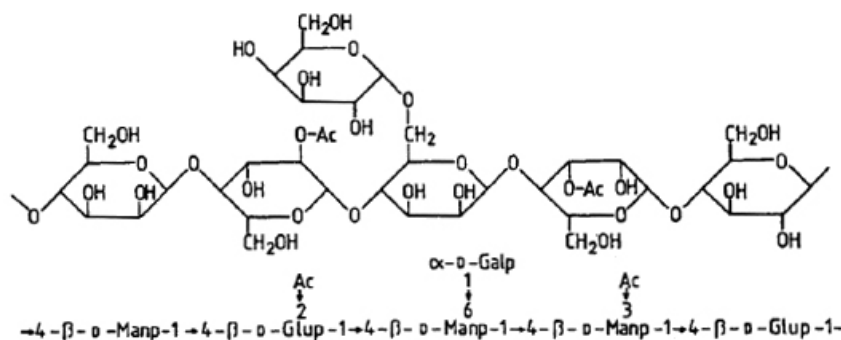
	Glucose [%]	Galactose [%]	Mannose [%]	Arabinose [%]	Xylose [%]
Fichte	65,5	6,0	16,0	3,5	9,0
Kiefer	65,0	6,0	12,5	3,5	13,0
Buche	65,0	4,0	1,5	1,5	28,0
Eiche	68,5	2,5	2,0	1,0	26,0

Tabelle B-2 gibt eine Übersicht über die Kohlenhydratanteile von speziellen Laub- und Nadelhölzern. Die Glucose stammt hierbei zu großen Teilen aus der Cellulose.

Nadelhölzer haben einen hohen Anteil an Mannose-Einheiten und mehr Galactose-Einheiten als Laubhölzer. Laubhölzer besitzen dagegen einen höheren Anteil an Xylose-Einheiten und mehr Acetylgruppen als Nadelhölzer /44/ (S. 108). Mannane und Xylane sind die am häufigsten auftretenden Polyosen im Holz.

In den Nadelhölzern bilden mit 12-20 % die O-Acetyl-Galactoglucomannane die größte Gruppe der Hemicellulosen /122/ (S. 163). Sie bestehen aus einer heteropolymeren Hauptkette von Glucose- und Mannose-Einheiten, die 1,4- β -glykosidisch verbunden sind. Das Verhältnis von Mannose-Einheiten zu Glucose-Einheiten beträgt rund 3 : 1, wobei die Monosaccharidverteilung der Kette nicht gleichmäßig ist. /112/ Galactose-Einheiten werden durch eine 1-6- α -Bindung an diese Hauptkette gebunden (Abbildung B-6). Wasser- und Alkalilöslichkeit der Mannane werden durch die Anzahl der Galactose-Einheiten beeinflusst. Das Zuckerverhältnis von Mannose : Glucose : Galactose beträgt bei wasserlöslichen Galactoglucomannanen 3 : 1 : 1. Alkalilösliche Galactoglucomannane haben dagegen ein Verhältnis von 3 : 1 : 0,2 /133/. An den C2- oder C3-Atomen der Mannose können Acetylgruppen angelagert sein (Abbildung B-6). Auf alle drei bis vier Einheiten der Hauptkette kommt eine O-Acetylgruppe /129/ (S. 60f.). Der Polymerisationsgrad der Mannane wird von Fengel /42/ mit 50 bis 100 angegeben.

Abbildung B-6: Strukturformel des O-Acetyl-Galactoglucomannans im Nadelholz /44/ (S. 116)

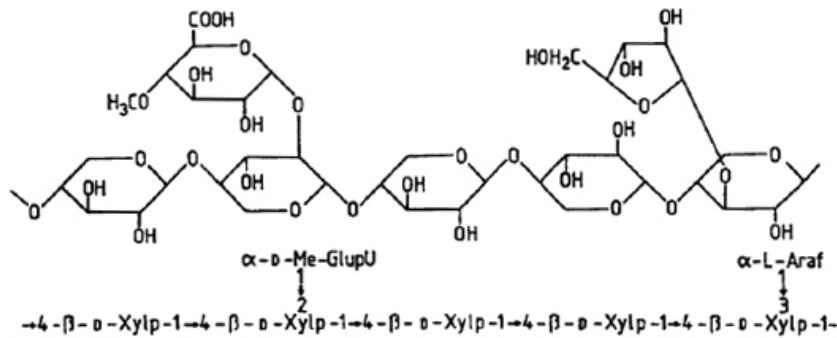


Die zweitgrößte Gruppe der Nadelholz-Hemicellulosen bilden mit einem Anteil von 10-14 % die Arabino-4-O-Methylglucuronoxylane /122/ (S. 163). Diese bestehen aus einer homopolymeren Hauptkette aus Xylose-Einheiten, die 1,4- β -glykosidisch gebunden sind. Einheiten von 4-O-Methylglucuronsäure, die 1,2- α -glykosidisch gebunden sind, und Arabinofuranosen, die 1,3- α -glykosidisch gebunden sind, bilden die Seitengruppen. Das Hauptverhältnis von Xylose : Methylglucuronsäure : Arabinose beträgt 8 : 1,6 : 1. Je nach Molekül bestehen ein bis zwei Verzweigungen (Abbildung B-7) /44/ (S. 109ff.).

Neben diesen Haupteinheiten enthält das Nadelholzxyylan auch geringe Anteile an Rhamnose und Galacturonsäure. Studien von Ericsson et al. /39/ und Andersson et al. /2/ haben ergeben, dass das reduzierende Ende der Xylanmoleküle aus einer Kombination von Xylose, Rhamnose und Galacturonsäure besteht. Diese Struktur wird für die Alkalistabilität der Xylanmoleküle verantwortlich gemacht /3/, /85/.

Nadelholzxylane sind kurzkettig und ihr DP wird mit 70 bis 150 angegeben /133/.

Abbildung B-7: Strukturformel des Arabino-4-O-Methylglucuronoxylans im Nadelholz /44/ (S. 111)



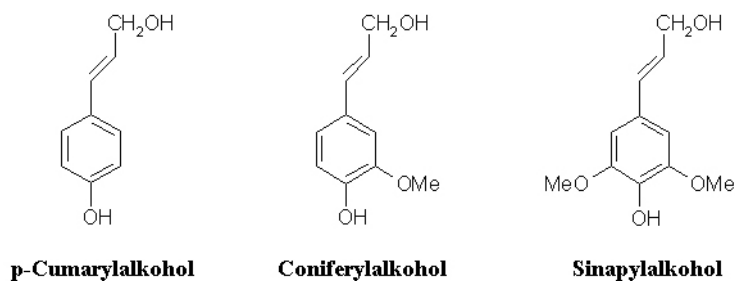
Da Hemicellulosen ebenso wie Cellulose mit OH-Gruppen besetzt sind, können sie untereinander Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Dies führt zur Bildung übermolekularer Strukturen, die jedoch keine so strenge Ordnung wie bei der Cellulose ausbilden. Nur Hemicellulosen ohne Verzweigungen und Seitengruppen sind zur Kristallisation fähig. Sie können sich an Cellulosefibrillen anlagern und sind dann nur schwer abzutrennen /69/.

Auf der anderen Seite können Hemicellulosen enge Verbindungen mit Lignin eingehen und so Lignin-Polysaccharid-Komplexe bilden /41/, /43/. Die meisten Bindungen treten dabei zwischen dem Lignin und den Seitengruppen der Hemicellulosen auf /106/.

B.1.3 Lignin

Lignin ist nach Cellulose, bezogen auf den Massenanteil im Holz, die zweithäufigste Komponente (vgl. Tabelle B-1, Kapitel B.1, S. 3). Es wird bei den verholzenden Pflanzen zwischen den Zellmembranen eingelagert und verleiht Holz Druckfestigkeit, während Cellulose die Zugfestigkeit bewirkt. Der Anteil des Lignins beträgt je nach Holzart 15-36 % /12/ (S. 40).

Abbildung B-8: Phenylpropaneinheiten des Lignins



Im Gegensatz zu den Polysacchariden ist das Lignin ein dreidimensional vernetztes Polymer, das aus verknüpften Phenylpropaneinheiten (PPE) aufgebaut ist. Die Grundbausteine sind in Abbildung B-8 dargestellt. Beim Aufbau des Lignins wird durch Enzyme ein Wasserstoffradikal von einem Grundbaustein abstrahiert /49/. Durch biochemisch vermittelte Polymerisation können unterschiedliche Bindungstypen auftreten: C-C- oder C-O-Bindungen

/71/ (S. 113ff., S. 458), /129/ (S. 69ff.). Die häufigste Verknüpfungsart zwischen den Ligninbausteinen ist mit ca. 50 % die β -O-4-Bindung, eine Aryl-Ether-Bindung /37/ (S. 18), /44/ (S. 137). Diese Etherbindungen werden während der Delignifizierung in unterschiedlichem Maße, abhängig vom angewandten Aufschlussprinzip, gespalten.

Während der Lignifizierung der ursprünglich unverholzten Zellwandmatrix entsteht im Verband der Cellulosemikrofibrillen und Hemicellulosen das Lignin. Durch kovalente Bindungen entstehen Verknüpfungen mit den Zellwand-Polysacchariden. Durch die große Anzahl von Verknüpfungsmöglichkeiten kann keine allgemeingültige Struktur angegeben werden /15/.

Lignin stabilisiert die Zellwand gegen Druck und schützt durch seine aromatische Grundstruktur den Verband zusätzlich gegen Eindringen von Wasser. Durch seine wasserabweisende und wasserunlösliche Struktur behindert es die Quellung der Fasern. Außerdem kann Lignin aufgrund der geringen Anzahl an Hydroxylgruppen keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und somit nicht zur Papierfestigkeit beitragen. Sind die Fasern durch das Lignin zudem sehr starr, verhindern sie die Annäherung der Fasern im Blattgefüge.

Je größer der Ligninanteil im Zellstoff ist, desto stärker vergilben die daraus gebildeten Papiere, da sich Lignin unter Lufteinwirkung in ein intensives Braun verfärbt.

B.2 Morphologie des Nadelholzes

Holz besteht aus Zellen, die während der Wachstumsphase im Stamm gebildet werden. Die ausgewachsene Zelle stellt in der Regel einen Hohlkörper dar, der als Faser bezeichnet wird. Die Fasern haben Transport- und Festigkeitsfunktionen im Holz. Im Nadelholz wird diese Funktion von Tracheiden übernommen. Sie stellen mit einem Raumanteil von 90-95 % die größte Zellgruppe dar /67/ (S. 12), /136/ (S. 131). Daneben gibt es noch Markstrahlzellen und Parenchymzellen. Die Länge von Nadelholzfaseren beträgt im Mittel 2-5 mm /136/ (S. 140). Fichtenfasern haben durchschnittlich eine Länge von 3,5 mm und eine Breite von 27-36 μ m, Kiefernfasern dagegen durchschnittlich eine Länge von 2,9-3,5 mm und eine Breite von 28-38 μ m /122/ (S. 51). Die Längstracheiden sind für die Zellstoff- und Papierherstellung am interessantesten, da sie mit ihrer Länge andere Fasertypen übertreffen.

B.3 Struktur der Zellwand

Die physikalischen Eigenschaften der Fasern können durch ihren Feinbau bestimmt werden. Die Zellwand der Nadelholzfaseren besteht aus verschiedenen Bereichen, die durch eine unterschiedliche Orientierung der strukturellen Elemente und der chemischen Zusammensetzung gekennzeichnet sind. In Abschnitt B.3.1 wird auf den Aufbau einer

Nadelholztracheide eingegangen. Die chemische Zusammensetzung der einzelnen Zellwandschichten wird in Abschnitt B.3.2 näher erläutert. Die Cellulosemikrofibrillen bilden das Gerüst der Faserwand und sind in der nativen Holzfaser durch Substanzen wie Lignin und Hemicellulosefasern voneinander getrennt /76/.

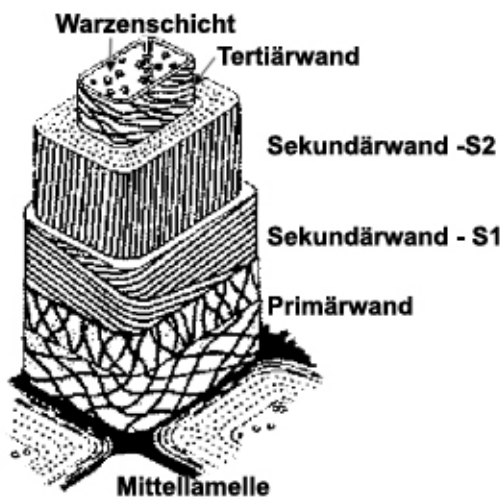
B.3.1 Aufbau der Zellwandschichten

Zellwandschichten werden in ihrer verschiedenen Textur von den Mikrofibrillen aufgebaut (vgl. B.1.1.3). Abbildung B-9 gibt einen Überblick über die unterschiedlichen Schichten der Nadelholztracheide /44/ (S. 13ff.).

Die Mittellamelle verbindet aneinanderstoßende Holzfasern. Sie besitzt eine homogene Struktur und besteht vorrangig aus amorphen Substanzen wie Pektin und Lignin. Ihre Dicke schwankt zwischen 0,5 μm und 1,5 μm /137/ (S. 156). Während des Zellstoffaufschlusses wird die Mittellamelle fast vollständig entfernt und die Fasern voneinander getrennt /37/ (S. 11).

Angrenzend an die Mittellamelle folgt die Primärwand als erste Zellwandschicht. Sie ist schwer von der Mittellamelle zu unterscheiden, da keine klare Phasengrenze vorliegt. Ihre Dicke beträgt 0,1-0,2 μm und sie besteht aus einem Netzwerk von mehreren Lagen miteinander verflochtener, nichtrichtungsorientierter Cellulosemikrofibrillen /75/, /109/, /137/ (S. 156ff.). Diese Zellwandschicht ist zudem stark mit Lignin inkrustiert /50/, /122/ (S. 75ff.).

Abbildung B-9: Fasermodeill der Tracheide /44/ (S. 15)



Die sich anschließende Sekundärwand S1 ist 0,1-0,2 μm stark /37/ (S. 10), /72/, /73/, /109/. Die Fibrillenbündel umlaufen die Längsachse in schraubigen Windungen und bilden mit ihr einen Winkel von 60-80°. Dabei haben die Fibrillen eine schwache Parallelstruktur /137/ (S. 158ff.).

Die folgende S2-Wand ist mit 1-10 μm die stärkste Schicht der Nadelholzzelle. Sie besitzt einen Zellwandanteil von 75-85 % und bestimmt wesentlich die Zellwandeigenschaften /137/

(S. 161). Die Sekundärwand S2 besteht aus parallel gelagerten Mikrofibrillen mit einem fast achsparallelen Verlauf. Der Winkel zur Zellachse beträgt nur 5-30° /72/, /73/, /109/.

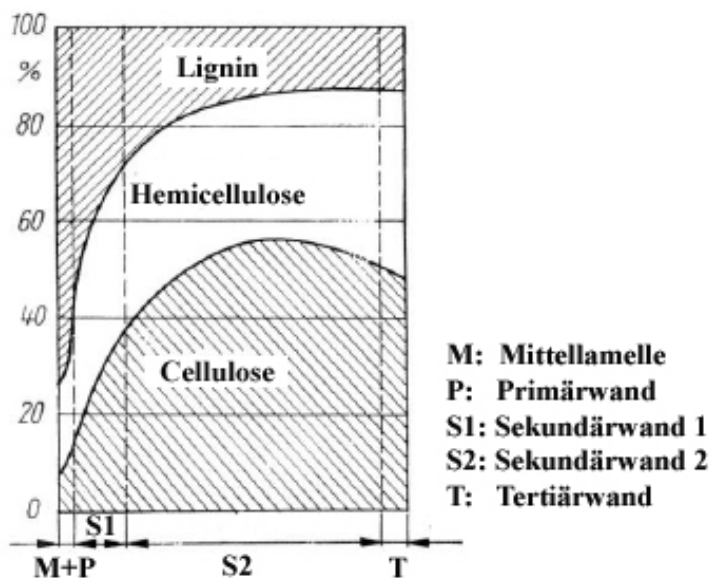
Den Abschluss zum Hohlraum der Tracheide, dem Lumen, bildet die Tertiärwand. Die Fibrillen haben zur Faserlängsachse gesehen eine flache Steigung, besitzen jedoch keine streng parallele Anordnung /44/ (S. 14f.). Sie sind strangartig zusammengefügt, wobei die Stränge leicht miteinander verflochten sind. Ihr Vernetzungswinkel beträgt 20-30° (max. 50°). Die Tertiärwand hat eine Stärke von 0,5-1 µm /137/ (S. 161ff.).

In manchen Fällen, wie z. B. bei den Tracheiden von Kiefer und Tanne, schließt sich an die Tertiärwand noch eine Warzenschicht an /44/ (S. 15).

B.3.2 Chemische Zusammensetzung der Zellwandschichten

Die Hauptkomponenten des Holzes sind, wie in Abbildung B-10 dargestellt, unterschiedlich über die Zellwandschichten verteilt.

Abbildung B-10: Verteilung der chemischen Zusammensetzung von Nadelholz innerhalb der Zellwandschichten /115/



Mittellamelle und Primärwand besitzen mit etwa 70 % einen hohen Ligningehalt /137/ (S. 158). Nach Lange /97/ beträgt der Ligningehalt der Primärwand 60-90 %. Auch die Pektinstoffe dominieren diese Bereiche. Sie nehmen ab der S1-Wand zum Lumen hin stark ab /110/, /122/ (S. 75ff.).

Die Cellulose der Primärwand weist einen geringen Polymerisationsgrad auf. Der Kristallisationsgrad der Mikrofibrillen ist ebenfalls gering /37/ (S. 10).

In der Sekundärwand S1 ist Lignin anteilmäßig immer noch am stärksten vertreten. Der Ligningehalt sinkt jedoch bis in die S2-Wand ab. Die zweithäufigste Komponente der S1-Wand sind die Hemicellulosen, gefolgt von der Cellulose. Der Polysaccharidanteil steigt zur S2-Wand hin an.

Die Sekundärwand S2 ist aufgrund ihrer Stärke die ligninreichste Schicht. Bezogen auf den Massenanteil ist die Cellulose die häufigste Komponente. Der Cellulosegehalt steigt zunächst an, fällt zur Tertiärwand hin aber wieder leicht ab. Der Hemicellulosegehalt nimmt zur Tertiärwand hin stetig zu.

In der Tertiärwand ist die anteilmäßige Verteilung der drei Komponenten ähnlich wie in der Sekundärwand S2 /137/ (S. 158ff.).

Die Verteilung der Hemicellulosen im Nadelholz wurde von Meier und Wikie /110/, Rydholm /122/ und Sjöström /129/ untersucht. Ihnen zufolge nimmt der Anteil an O-Acetyl-Galactoglucomannan von der Sekundärwand S1 zum Lumen hin zu und dominiert in der S2-Wand. Arabino-4-O-Methylglucuronoxylan nimmt von der S1-Wand zur S2-Wand hin ab, steigt dann aber zur Tertiärwand hin wieder an. Arabino-4-O-Methylglucuronoxylan ist in der Tertiärwand konzentriert.

B.4 Holzaufschlussverfahren

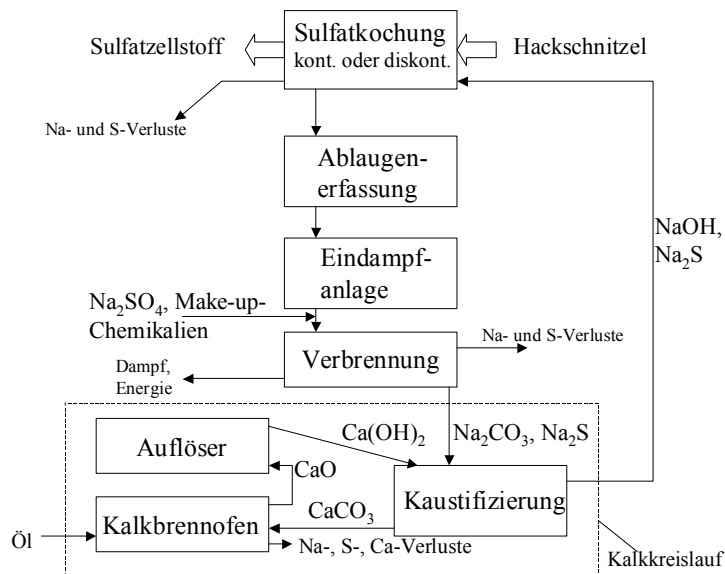
Der Holzaufschluss dient dem Herauslösen der Fasern aus dem Verbund zwischen Cellulose, Hemicellulose und Lignin. Dabei soll das meiste Lignin in eine lösliche Form überführt werden. Nachdem ca. 90 % des Lignins entfernt worden sind, können die Fasern ohne weitere mechanische Zerkleinerung voneinander getrennt werden. Bei dieser Delignifizierung handelt es sich um keinen selektiven Prozess. Parallel zum Lignin werden auch große Teile an Hemicellulosen und ein Teil der Cellulose entfernt. Die Faserausbeuten schwanken abhängig von Kochprozess und Holzart bei 90%iger Delignifizierung zwischen 45 % und 55 % /125/ (S. 109f.).

B.4.1 Sulfatverfahren

Der Sulfatprozess stellt weltweit das dominierende Zellstoffaufschlussverfahren dar. Seine Vorteile liegen in den exzellenten Festigkeiten, den geringen Anforderungen an Holzqualität und Holzart, der guten Regenerierbarkeit von Kochchemikalien, im niedrigeren Energiebedarf, in der Herstellung von wertvollen Nebenprodukten und der geringen Kochzeit. Als nachteilig erweisen sich jedoch die dunkle Farbe des ungebleichten Zellstoffes, die niedrigen Faserstoffausbeuten verglichen mit Sulfitzellstoff (ca. 45-50 %) und die hohen Investitionskosten neuer Anlagen /44/ (S. 438), /132/ (S. 78). Geruchsprobleme des Verfahrens, wie sie in der Vergangenheit auftraten, gelten heute als technologisch gelöst.

Die Delignifizierung beim Kraftaufschluss erfolgt im Alkalischen bei Temperaturen zwischen 160°C und 180°C und bei Drücken zwischen 7 bar und 11 bar /44/ (S. 439). Dabei wird eine Kochflüssigkeit bestehend aus Natronlauge (NaOH) und Natriumsulfid (Na₂S) eingesetzt. Der Verfahrensablauf des Sulfataufschlusses ist aus Abbildung B-11 ersichtlich.

Abbildung B-11: Vereinfachtes Verfahrensschema des Sulfatprozesses



Die aktiven Reagenzien beim Sulfataufschluss sind OH^- und HS^- , deren Konzentrationen vom pH-Wert abhängig sind. Die Delignifizierung durchläuft drei unterschiedliche Phasen. Die Anfangsphase findet unterhalb von 140°C statt **/129/** (S. 127f.). In ihr wird das Lignin nur zu einem geringen Teil entfernt **/68/** (S. A44, S. A292). Kohlenhydratverluste, vor allem an Hemicellulosen und hauptsächlich an Galatoglucomannan, sind dahingegen in dieser Phase am stärksten **/36/**. 75 % der Kohlenhydrate, die sich bei Temperaturen zwischen 100°C bis 130°C lösen, sind Glucomannane. Xylane werden erst bei höheren Temperaturen ($>140^\circ\text{C}$) gelöst. Durch den Hemicelluloseabbau entstehen Säuregruppen, deren Neutralisierung einen starken Alkaliverbrauch mit sich bringt **/68/** (S. A45). In der „Bulk“-Phase (oberhalb von 140°C) werden 90 % des Lignins entfernt **/44/** (S. 441), **/129/** (S. 127f.) und der Kohlenhydratabbau wird schwächer **/68/** (S. A45). In der letzten langsamen Phase wird nur noch wenig Lignin herausgelöst. Der Kohlenhydratverlust steigt dagegen an. In dieser Phase ist der Celluloseabbau besonders stark **/132/** (S. 65).

Während des gesamten Sulfataufschlusses beträgt der Celluloseabbau etwa 10-15 % **/68/** (S. A46). Stenius **/132/** (S. 64) gibt den Hemicelluloseabbau mit ca. 60 % an. Der Restligningehalt liegt bezogen auf den aufgeschlossenen Zellstoff unter 5 %.

B.4.1.1 Chemische Reaktionen am Lignin

Die alkalischen Aufschlussreaktionen am Lignin sind nukleophile Reaktionen **/57/**. Sie werden eingeteilt in:

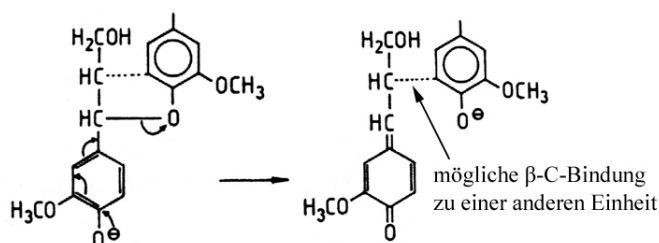
- Spaltungen, die zu Abbau und Auflösung des Lignins beitragen
- Kondensation von Lignineinheiten zu Bruchstücken mit erhöhtem Molekulargewicht und reduzierter Löslichkeit.

Das differenzierte Verhalten und die unterschiedliche Stabilität der verschiedenen Bindungsarten und Strukturelemente am Lignin sind beim alkalischen Aufschluss entscheidend /44/ (S. 304).

Während Aryl-Ether-Bindungen im Alkalischen gespalten werden, sind Diaryl-Ether- und C-C-Bindungen unter denselben Bedingungen stabil. Die Spaltung der α - und β -Aryl-Ether-Bindungen trägt wesentlich zum Ligninabbau bei, da diese die dominierenden Bindungsarten im Lignin sind /54/, /55/, /56/, /57/, /61/, /122/ (S. 589ff.).

Die Spaltung der α -Aryl-Ether-Bindungen in phenolischen Arylpropaneinheiten führt zur Bildung von Chinomethidstrukturen und der Eliminierung des α -Substituenten (Abbildung B-12). Die Spaltung in zwei separate Einheiten ist nur bei Anwesenheit einer zusätzlichen β -Aryl-Ether-Bindung möglich. Außerdem ist die ausreichende Ionisierung der phenolischen Gruppe im alkalischen Medium Voraussetzung für diese Reaktion, da sie unabhängig von der Wirkung der Schwefelwasserstoffionen ist.

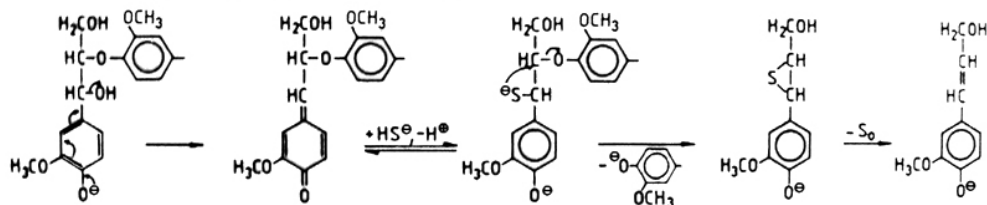
Abbildung B-12: Bildung eines Chinomethids durch alkalische Spaltung einer α -Aryl-Ether-Bindung in einer phenolischen Lignineinheit in Anlehnung an Gierer 1980 /55/



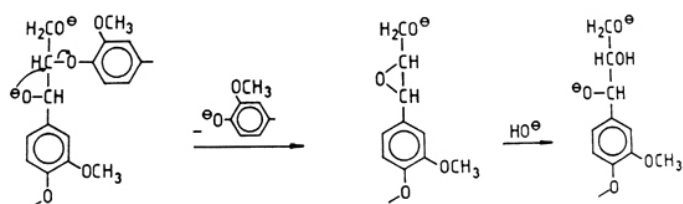
Die β -Aryl-Ether-Bindungen in phenolischen Lignineinheiten werden nur bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoffionen, die eine ausreichende Nukleophilität haben, gespalten. Diese Reaktion ist in Abbildung B-13 dargestellt. Nach der Eliminierung des α -Substituenten werden Schwefelwasserstoffionen addiert. Im Anschluss kommt es zur Spaltung der β -Aryl-Ether-Bindung /44/ (S. 304ff.), /55/, /132/ (S. 66ff.).

Abbildung B-13: Spaltung von β -Aryl-Ether-Bindungen in Anlehnung an Gierer 1980 /55/

Sulfidolytische Spaltung in phenolischen Lignineinheiten



Spaltung in nichtphenolischen Lignineinheiten



Die β -Aryl-Ether-Bindungen in nichtphenolischen Einheiten werden sehr viel langsamer gespalten. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt von der Hydroxidkonzentration ab, ist aber unabhängig von Schwefelwasserstoffionen. Abbildung B-13 zeigt eine solche Spaltung am β -C-Atom /60/.

Kondensationsreaktionen konkurrieren mit dem Ligninabbau. Sie werden im alkalischen Medium als Addition interner Nukleophiler zu konjugierten Carbonylstrukturen beschrieben /55/.

Ebenso unerwünscht sind Demethylierungen unter Beteiligung von HS^- -Ionen, die zur Bildung von Methylmercaptan und Dimethylsulfid führen. Diese Reaktion ist mit einem unangenehmen Geruch verbunden. Im Sulfatverfahren entstehen verschiedene ungesättigte Ligninstrukturen (Chromophore), die für die dunkle Farbe des Zellstoffes verantwortlich sind /132/ (S. 66ff.).

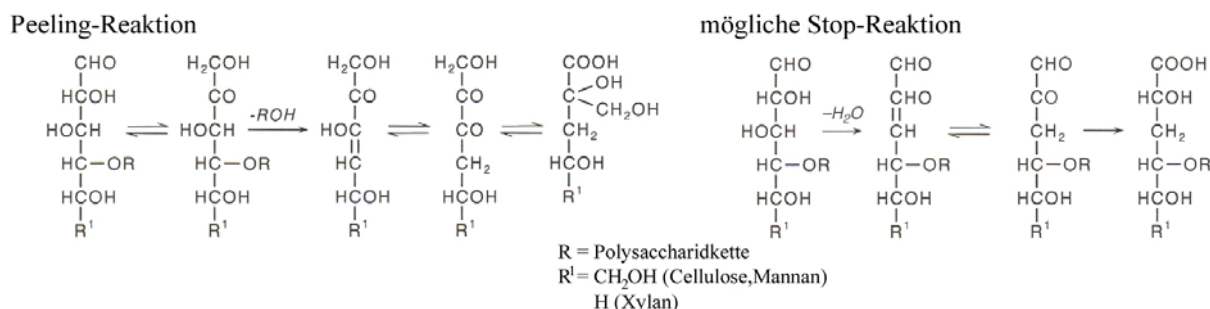
B.4.1.2 Chemische Reaktionen an Polysacchariden

Reaktionen an Kohlenhydraten treten im Alkalischen in verschiedener Weise auf. Die bedeutsamsten sind:

- Lösung der nichtabgebauten und abgebauten Kohlenhydrate
- Peelingreaktionen mit Bildung von alkalistabilen Endgruppen
- alkalische Hydrolyse von glykosidischen Bindungen und Acetylgruppen
- Abbau von gelösten Polysacchariden, hydrolysierten Fragmenten und abgeschälten Monosacchariden /122/ (S. 596f.), /123/, /128/, /129/ (S. 134ff.), /132/ (S. 70).

Den größten Einfluss auf den Verlust an Kohlenhydraten und die Kettenkürzung haben die Peelingreaktion und die Hydrolysereaktion /44/ (S. 296f.).

Abbildung B-14: Schema der Peeling-Reaktion /44/ (S. 297)



Bei Temperaturen von ca. 100°C (während der Aufheizphase) beginnt die Peeling-Reaktion (Abbildung B-14). Dabei werden bei den Kohlenhydratketten schrittweise Monomere vom reduzierenden Kettenende abgespalten (primäres Peeling). Bei Temperaturen über 150°C werden die glykosidischen Bindungen durch alkalische Hydrolyse gespalten. Dadurch entstehen neue reduzierende Kettenenden, die ebenfalls der Peeling-Reaktion unterliegen

(sekundäres Peeling) /90/ (S. 100), /104/, /114/, /129/ (S. 134ff.). Die Hemicellulosen werden hierbei stärker als die Cellulose abgebaut, da sie einen geringern DP und eine amorphe Struktur besitzen und so leichter zugänglich sind. Auch der Hemicelluloseabbau ist typabhängig. So sind Xylane stabiler als Glucomannane. Die leichte Abspaltung der Arabinoseseitengruppen hat gegenüber alkalischem Peeling eine stabilisierende Wirkung, da mit dem Verlust der Seitengruppen eine alkalistabile Metasaccharinsäure-Endgruppe gebildet wird /85/, /122/ (S. 599ff.), /128/, /129/ (S. 135f.).

Bei Cellulose geht man davon aus, dass ca. 50-60 Glucoseeinheiten abgespalten werden, bevor eine Konkurrenzreaktion stattfindet /1/, /47/. Eine solche Stop-Reaktion wird z. B. durch β -Hydroxyeliminierung an der C4-Position angeregt. Dadurch entsteht eine alkalistabile Metasaccharinsäure-Endgruppe (Abbildung B-14). Andere mögliche Endgruppen sind z. B. C2-Methylglycerinsäure und Aldonsäure. Ohne diese Stop-Reaktionen kann ein ganzes Cellulosemolekül durch Peeling abgebaut werden /44/ (S. 298).

Zusätzlich zur Peeling-Reaktion gewinnt bei hohen Temperaturen (ca. 170°C) die alkalische Hydrolyse an Bedeutung, da sie eine Verstärkung der Peelingreaktionen verursacht /44/ (S. 299f.). Hierbei können glykosidische Bindungen willkürlich gespalten und neue reduzierende Endgruppen gebildet werden /132/ (S. 72).

B.4.1.3 Xylanadsorption

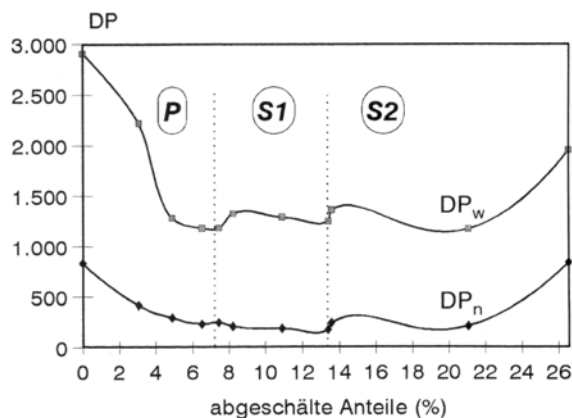
Einen wichtigen Vorgang im Sulfatverfahren stellt die Xylanadsorption dar. Voraussetzung hierfür ist eine hohe Alkalikonzentration, damit Xylanmoleküle sowohl abgebaut als auch herausgelöst werden können. Außerdem sind niedermolekulare, leicht zugängliche Polyosen vorhanden, die zu Beginn ohne weiteren Abbau in Lösung gehen sowie lösliche kurze Ketten und Bruchstücke, die durch Peeling und alkalische Hydrolyse entstehen. Die Moleküle sind zudem durch die teilweise Entfernung der Seitengruppen weniger sperrig. Dadurch ist die Ausbildung von kristallinen Strukturen möglich. Sinkt nun durch den Alkaliverbrauch mit fortschreitender Kochung der pH-Wert, kommt es zur Ablagerung und Absorption der gelösten Xylane an der Oberfläche der Cellulose-Mikrofibrillen. Das Xylan bildet mit der Cellulose kristalline Strukturen. Es ist durch kalte alkalische Extraktion schwer zu entfernen und hat eine größere Resistenz gegenüber saurer Hydrolyse als das Xylan von Sulfitzellstoffen (S. 604ff.) /122/.

B.4.1.4 Zellstoffcharakteristik

Die Kochchemikalien greifen beim Sulfataufschluss vom Lumen her an /10/. Dies wird auch in Abbildung B-15 durch den hohen DP (DP_w) der Primärwand gezeigt. Laut Bachner /9/ (S. 102) kann Kiefernulfatzellstoff als Faserstoff charakterisiert werden, der viele sehr lange

Celluloseketten aber auch extrem kurze Bruchstücke und kurzkettige Hemicellulosen enthält. Außerdem besitzt er durch seinen hohen DP eine gute Mahlresistenz.

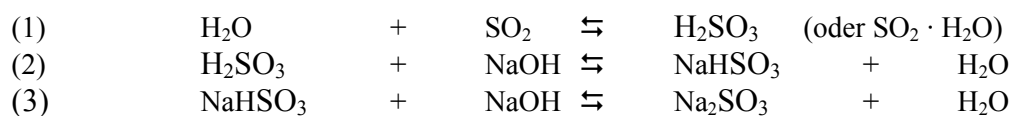
Abbildung B-15: Verteilung des DP bei Kiefernulfatzellstoff /9/ (S. 106)



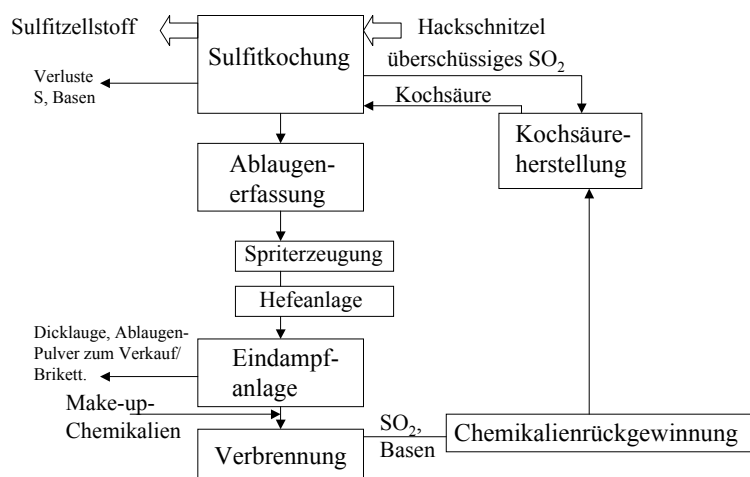
B.4.2 Saures Sulfiterverfahren

Vorteile des Sulfiterverfahrens gegenüber dem Sulfatverfahren sind höhere Weißgrade der ungebleichten Zellstoffe, höhere Ausbeuten bei gegebener Kappa-Zahl, größere Flexibilität in der Bleiche (ECF, TCF) und geringere Investitionskosten /44/ (S. 454), /132/ (S. 78).

An der Reaktion des Sulfiter-Kochprozesses sind Schwefeldioxid (SO_2) in wässriger Lösung und die Base, die dem System zugegeben wird, beteiligt. Durch die Reaktion von Schwefeldioxid und Wasser entstehen gelöstes SO_2 und/oder schweflige Säure (H_2SO_3), Hydrogensulfiter (Bisulfiter, HSO_3^-) sowie Monosulfiter (SO_3^{2-}). Die aktiven Reagenzien beim sauren Sulfiterverfahren sind HSO_3^- und H^+ /132/ (S. 79f.). In Gegenwart einer Base (z. B. NaOH) werden Bisulfiter und Monosulfiter durch das gelöste SO_2 gebildet.



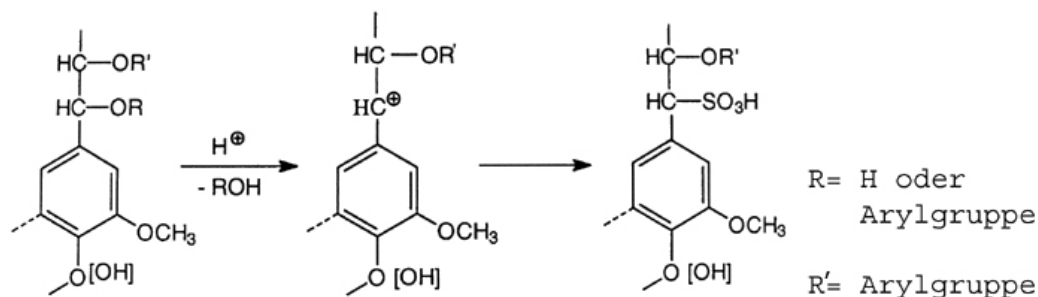
Der pH-Wert der Lösung ist von den Konzentrationen der schwefligen Säure, des Monosulfits und des Bisulfits abhängig. Er wird auch durch die Base beeinflusst, die im Kochprozess genutzt wird. Als Basenbildner werden Kalzium, Magnesium, Natrium oder Ammoniak angewendet. Konventionell wird aufgrund des Preises und der guten Verfügbarkeit Kalzium (CaCO_3) als Base eingesetzt. Es kann durch seine beschränkte Löslichkeit nur für das saure Sulfiterverfahren bei pH-Werten zwischen 1 und 2 genutzt werden. Bei Verwendung des leichter löslichen Magnesiums als Base kann der pH-Wert auf 4,5 angehoben werden. Natrium und Ammoniak sind dagegen im ganzen pH-Wert-Bereich einsetzbar /122/, /98/. Ein vereinfachtes Prozessschema des Sulfiterprozesses ist in Abbildung B-16 dargestellt.

Abbildung B-16: Vereinfachtes Verfahrensschema des Sulfitprozesses

B.4.2.1 Chemische Reaktionen am Lignin

Die Reaktionen des Lignins sind bei der Zellstoffherstellung auf nukleophile Addition und Verdrängungsreaktionen beschränkt /57/. Verantwortlich für den Ligninabbau beim Sulfitaufschluss sind hierbei Sulfonierungs- und Hydrolysereaktionen.

Unter sauren Sulfitbedingungen, bei denen wässriges Schwefeldioxid wirksam ist, werden Lignineinheiten sulfoniert. Dabei erfolgt eine Spaltungsreaktion am α -C-Atom der phenolischen und nichtphenolischen Einheiten unter gleichzeitiger Bildung eines Carbonium-Ions (Abbildung B-17). Dieses Carbonium-Ion wird durch den Angriff von SO_2 oder HSO_3^- sulfoniert /44/ (S. 282f.), /132/ (S. 82f.). Durch die Sulfonierung entstehen hydrophile Sulfonsäuregruppen, die die Wasserlöslichkeit des Lignins ermöglichen /132/ (S. 81). Die Löslichkeit wird zusätzlich noch durch die Sulfonierung der γ -C-Aldehydgruppen und der α -Carbonylgruppen gesteigert /52/.

Abbildung B-17: Ligninreaktionen beim sauren Sulfitverfahren nach Stenius /132/ (S. 82)

Die Hydrolyse bricht Aryl-Ether-Bindungen zwischen den Phenylpropaneinheiten auf, verringert so die mittlere Molekularmasse und erzeugt neue freie phenolische Hydroxylgruppen. Dadurch wird die Hydrophilität des Lignins erhöht und seine Löslichkeit in Wasser ermöglicht /132/ (S. 81).

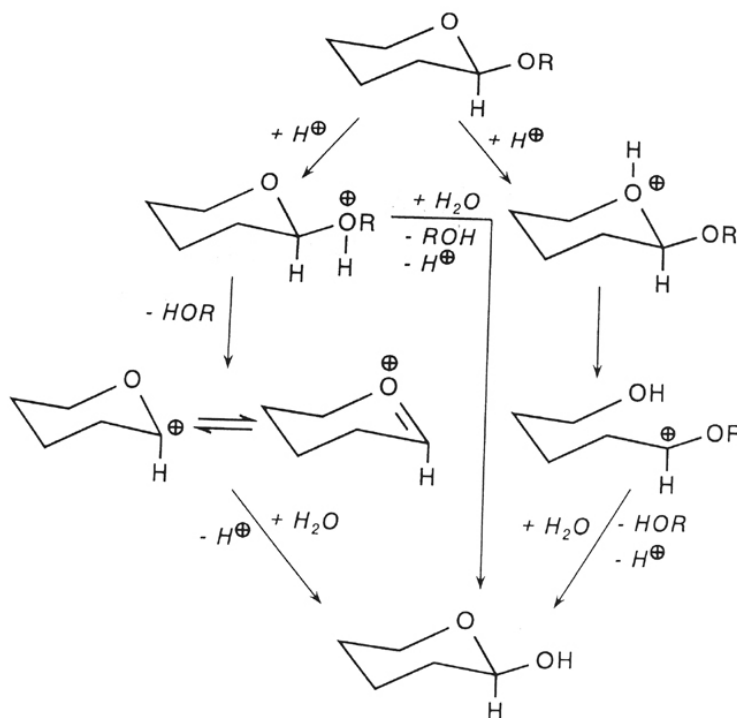
Mit sinkendem pH-Wert steigt außerdem die Neigung des Carbonium-Ions zur Kondensationsreaktion. Diese konkurriert mit der erwünschten Sulfonierung und resultiert aus der Reaktion des Carbonium-Ions (α -C-Atom) mit empfindlichen nucleophilen Zentren anderer Phenylpropaneinheiten (1-,6- oder 5er-Position). Dadurch werden neue C-C-Bindungen gebildet, was zu einem Anstieg des Molekulargewichts der Lignosulfonate und zur Hemmung der Löslichkeit des Lignins führt /54/, /132/ (S. 82f.).

Zusätzlich dazu können reaktive phenolische Extraktstoffe (z. B. Pinosylvlin im Kiefernholz) als nucleophile Agenzien wirken. Das behindert die Zellstoffherstellung. Desweiteren wird die Delignifizierung auch durch Thiosulfationen in der Aufschlusslösung gehemmt, da dies zu Querverbindungen zwischen den Einheiten führt /62/, /63/.

B.4.2.2 Chemische Reaktionen an Polysacchariden

Cellulose und Hemicellulosen werden während des Kochprozesses durch die Sulfitaufschlussflüssigkeit beeinflusst. Dabei werden Hemicellulosen durch ihre amorphe Struktur und ihren geringen DP leichter abgebaut als Cellulose.

Abbildung B-18: Mechanismus der sauren Hydrolyse von glykosidischen Bindungen nach Philipp /116/ (zitiert in /90/ (S. 86))



Die saure Hydrolyse, bei der normalerweise keine Cellulose abgebaut wird, ist die bedeutendste Abbaureaktion der Polysaccharidketten (Depolymerisation) /132/ (S. 82ff.). Die Spaltung verläuft hierbei in drei Schritten (Abbildung B-18): Im ersten schnell ablaufenden Schritt reagiert das Proton der katalysierenden Säure mit dem glykosidischen Sauerstoff, der

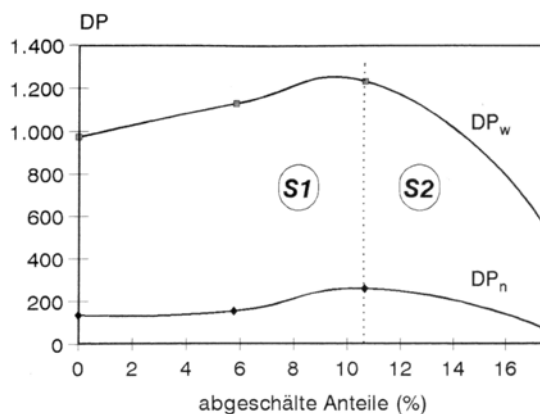
zwei Zuckereinheiten verbindet. Dabei bildet sich eine konjugierte Säure. Im zweiten Schritt folgt eine langsame Aufspaltung der C-O-Bindung, die zu einem intermediären zyklischen Carbonium-Kation führt. Die Addition des Protons kann aber auch am Ringsauerstoff stattfinden. Das Ergebnis ist eine Ringöffnung und ein nichtzyklisches Carbonium-Kation. Im letzten Schritt veranlasst das Carbonium-Kation schließlich eine schnelle Anlagerung eines Wassermoleküls, was zu einem stabilen Endprodukt und zur Freisetzung eines Protons führt /44/ (S. 269), /90/ (S. 85).

Die im Zellstoff zurückbleibenden Hemicellulosen sind zum größten Teil wasserlöslich, obwohl sie noch mechanisch und physikalisch an die Cellulosefibrillen gebunden sind. Ihr Molekulargewicht ist geringer als das der ursprünglichen Hemicellulosen /4/. Bei fortgeschrittener Hydrolyse werden die depolymerisierten Fragmente in der Kochflüssigkeit gelöst und Monosaccharide hydrolysiert. Außerdem kommt es zu Deacetylierung, Oxidation und Dehydrierung /132/ (S. 82ff.). Wichtige Endabbausäuren der Oxidation sind Uronsäuren, Aldonsäuren und Aldarsäuren /44/ (S. 276), /130/.

B.4.2.3 Zellstoffcharakteristik

Der Einfluss der Kochchemikalien kann in Abhängigkeit von der Qualität des herzustellenden Endproduktes günstig oder ungünstig sein. Die Notwendigkeit des Entfernens der die Cellulose begleitenden Hemicellulosen wird vom Zielprodukt bestimmt. Bei der Herstellung von Papierzellstoffen ist es angebracht, die Hemicellulosen im Zellstoff zu belassen. Bei Chemiezellstoffen ist es dagegen notwendig, die Polyosen aus dem Endprodukt zu entfernen.

Abbildung B-19: Verteilung des DP bei Fichtensulfitzellstoff /9/ (S. 109)



Bachner /9/ (S. 107ff.) untersucht in ihrer Arbeit den DP von Fichtensulfitpapierzellstoff. Dieser DP ist im Vergleich zum Sulfatzellstoff deutlich geringer, was auf den Abbau der Polysaccharide durch saure Hydrolyse zurückzuführen ist. Durch seinen geringeren DP besitzt der Sulfitzellstoff eine geringere Mahlresistenz als Sulfatzellstoff. Abbildung B-19 zeigt, dass sich mit Ausnahme des letzten Wertes der DP über den Faserwandquerschnitt

erhöht. Dies stimmt mit den Aussagen von Jayme und von Koeppen /80/ überein, wonach die Aufschlusschemikalien, anders als beim Sulfatverfahren, von der Mittellamelle und der Primärwand her angreifen. So werden die Polysaccharide der äußeren Faserwandschichten vermehrt dem sauren Abbau unterzogen.

Mit Hilfe des Sulfitverfahrens kann eine große Palette verschiedener Faserstoffe erzeugt werden. Die sehr leichte Bleichbarkeit der Sulfitzellstoffe begünstigt den Chemikalieneinsatz bei der Bleiche. Außerdem besitzen sie eine gute Mahlbarkeit.

Die für das Sulfitverfahren verwendbaren Holzarten beschränken sich vor allem auf Fichte und Buche /9/ (S. 6).

B.5 Bleiche von Zellstoffen

Die Weißgraderhöhung ist das wesentliche Ziel der Bleiche. Die lichtabsorbierenden Chromophoren müssen hierfür entfernt oder zerstört werden. Dies geschieht entweder durch Stabilisierung der chromophoren Gruppen ohne Substanzverlust (ligninerhaltende Bleiche) oder durch Entfernung des Lignins (ligninentfernende Bleiche). Gleichzeitig werden mit dem Lignin auch andere Komponenten wie Extraktstoffe, Polyosen sowie Verunreinigungen entfernt /7/, /8/, /129/ (S. 146). Chemische Zellstoffe werden einer ligninentfernenden Bleiche in mehreren Stufen unterzogen, wobei vollgebleichte Zellstoffe einen Weißgrad von über 90 % haben. Dabei sind Sulfitzellstoffe leichter zu bleichen als Sulfatzellstoffe /44/ (S. 468).

Für diese Arbeit wurden Zellstoffe mit Ozon, mit Peressigsäure, mit Wasserstoffperoxid und in einer Peroxidverstärkten Sauerstoffstufe gebleicht. Diese vier Bleichstufen basieren alle auf Sauerstoff. Dadurch ist eine exakte Abgrenzung der vorliegenden Reaktionen bei diesen Stufen nicht möglich. So wird z. B. Wasserstoffperoxid auch in der Sauerstoff- und der Ozonstufe und Sauerstoff auch in der Ozon- und der Peroxidstufe gebildet /40/, /57/, /59/, /129/ (S. 156). Das bedeutet, dass sowohl Sauerstoff als auch Wasserstoffperoxid und die von ihnen gebildeten Radikale in allen sauerstoffbasierenden Bleichstufen in unterschiedlichen Konzentrationen auftreten.

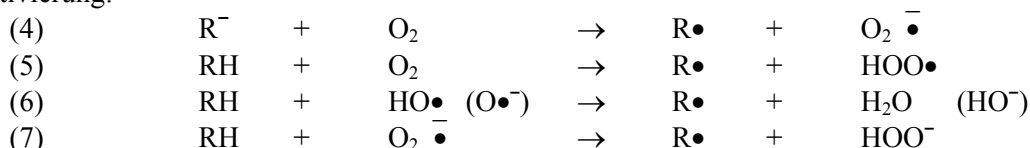
B.5.1 Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoffstufe (EOP-Stufe)

Alle Reaktionen der peroxidverstärkten Sauerstoffstufe können durch die Reaktionsmechanismen der Sauerstoffstufe und der Peroxidstufe erklärt werden, da in der Sauerstoffstufe immer Peroxid und in der Peroxidstufe immer Sauerstoff gebildet werden. Die jeweiligen Anteile sind jedoch verschieden. Da die Sauerstoffbleiche nicht selektiv ist, sollte nur ca. 50 % des Lignins entfernt werden. Eine stärkere Delignifizierung mit Sauerstoff bringt einen hohen Abbau des Kohlenhydratanteils mit sich /129/ (S. 155f.), /132/ (S. 87).

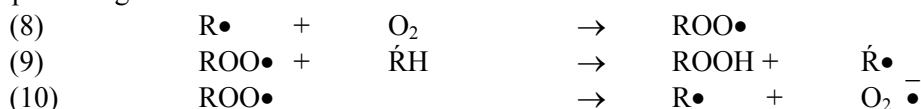
Bei der Sauerstoffbleiche laufen nebeneinander schnelle elektrophile, radikalische und relativ langsame ionische, nukleophile Reaktionen, sowie baseninduzierte hydrolytische Prozesse ab. Die elektrophilen Reaktionen werden unter dem Begriff Autoxidation zusammengefasst. Man versteht darunter ein System von autokatalytischen, radikalischen Prozessen unter Beteiligung von Sauerstoff und dessen radikalischen Reduktionsprodukten: dem Superoxidion und dem Hydroxylradikal und dessen Anion (Abbildung B-20). Sie sind vor allem für den Abbau des Lignins und somit für die Delignifizierung verantwortlich. Der teilweise Abbau von Polysacchariden durch Kettenspaltung und der damit verbundene Festigkeitsverlust werden vor allem durch den Angriff von Hydroxylradikalen ausgelöst /65/, /66/.

Abbildung B-20: Autoxidation - Kettenreaktionen nach /65/, /66/

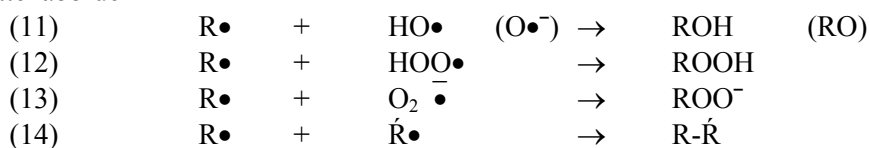
Aktivierung:



Fortpflanzung:



Kettenabbruch



B.5.1.1 Chemische Reaktionen am Lignin

Da das Redoxpotential des Sauerstoffs sehr schwach ist, muss die Reaktion aktiviert werden. Dies erfolgt durch den Einsatz von Basen. Zusätzlich wird die Temperatur erhöht, um die Bleichdauer zu verkürzen. Diese Aktivierung beruht auf der Ionisierung funktioneller Gruppen, insbesondere von phenolischen Strukturen. Der Sauerstoff abstrahiert nun ein Elektron. Das so gebildete mesomeriestabilisierte Phenoxylradikal kann wiederum mit Sauerstoff oder mit dem Superoxidanion unter der Bildung von Hydroperoxiden (H-OO-R) reagieren /65/, /66/. Der Angriff von molekularem Sauerstoff auf die phenolische Lignineinheit ist in Abbildung B-21 dargestellt.

Über einen intramolekularen nukleophilen Mechanismus lagern sich die Hydroperoxide zu den Endprodukten um /65/, /66/. Einige dieser Reaktionen sind in Abbildung B-22 dargestellt. Durch die Einführung von Carbonylen erfolgen weitere oxidative Spaltungen der Seitenketten unter Bildung von Carboxylgruppen. Dies trägt zur Löslichkeit des Lignins in der alkalischen Bleiche bei.

Abbildung B-21: Elektrophile Addition von Sauerstoff an phenolische Lignineinheiten /57/

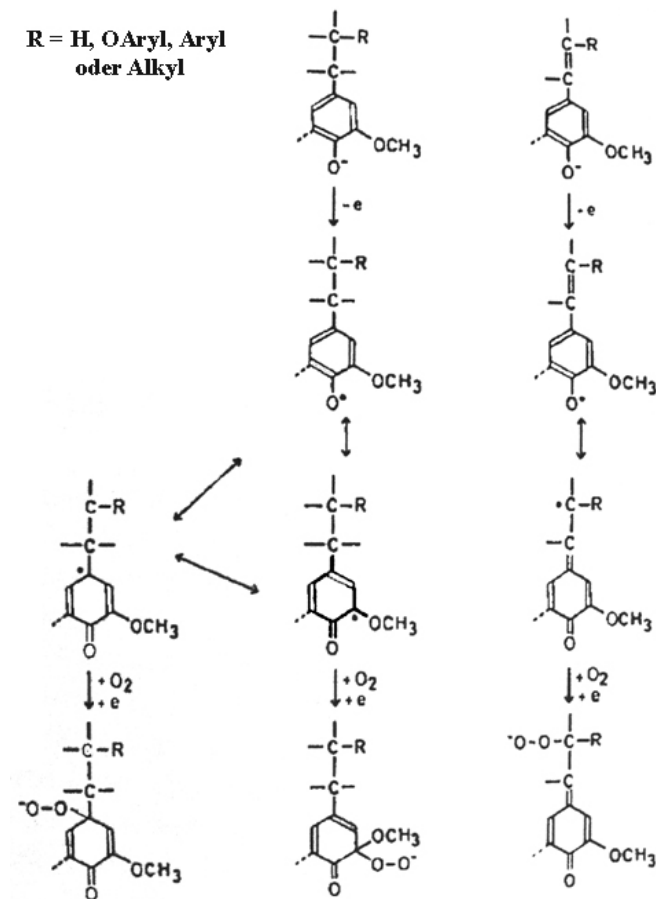
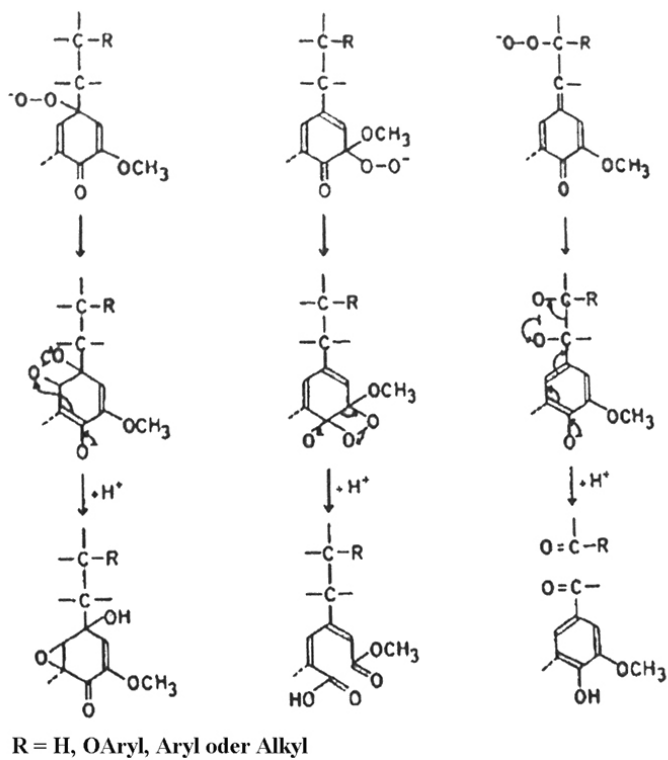


Abbildung B-22: Intramolekularer nucleophiler Angriff des Peroxyanions /57/



Hydroxyradikale sind wichtige Agenzien innerhalb der Sauerstoffbleiche. Sie stammen fast ausschließlich aus homolytischen Zerfallsreaktionen der relativ instabilen Hydroperoxide und

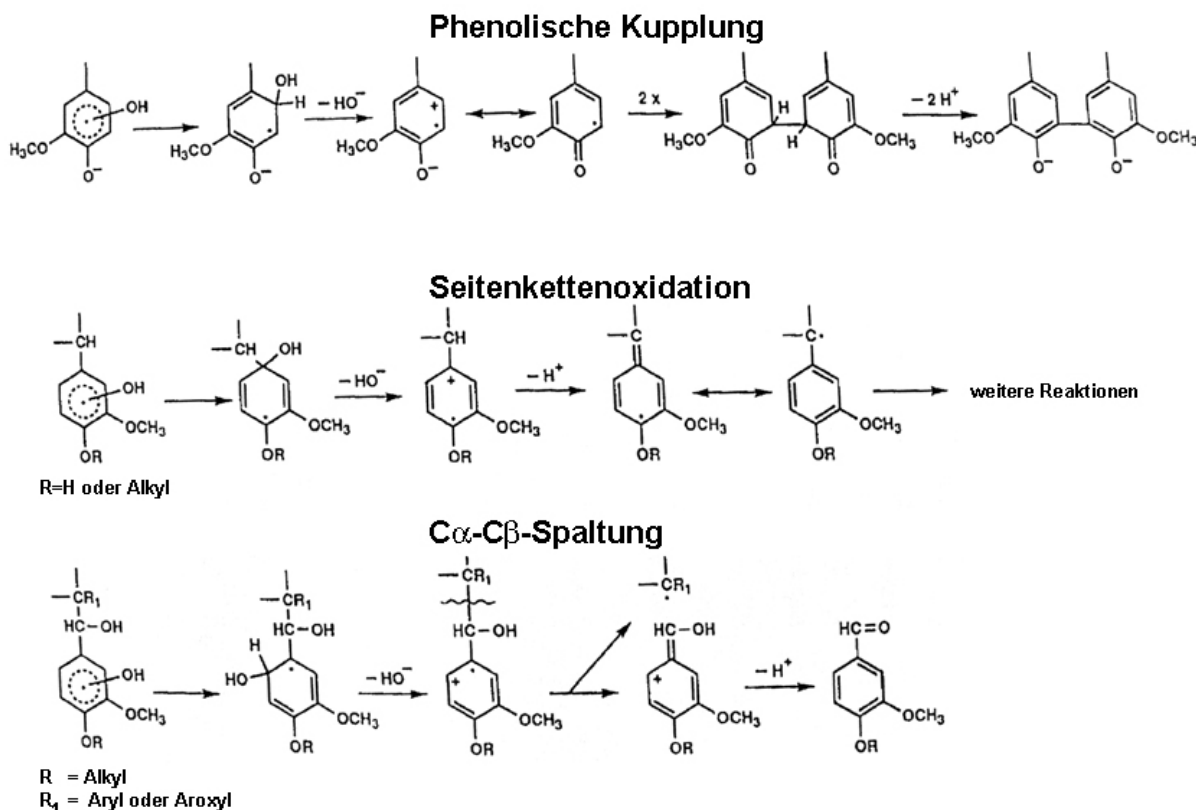
Wasserstoffperoxid. Dieser Zerfall kann sowohl thermisch- als auch schwermetallinduziert sein. Durch die Anwesenheit eines Schwermetalles bzw. eines Übergangsmetall in niedriger Oxidationsstufe (zum Beispiel: Mn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+}) kommt es sowohl zu homolytischen Spaltungen der HO-O- als auch der H-OO-Bindungen der Hydroperoxide unter Bildung von Hydroxylradikalen und Oxidation des Metallions. Dieses wird anschließend reduziert (vgl. Gleichungen (16), (17)) und steht der Zerfallsreaktion erneut zur Verfügung (Abbildung B-23) /66/.

Abbildung B-23: Reaktionen des schwermetall-induzierten Zerfalls nach Gratzl /66/



Das Hydroxylradikal und dessen Anion können aufgrund ihrer hohen Redoxpotentiale (+2,72V, +1,73V) mit nahezu allen Strukturen reagieren. Sie sind für den raschen Ablauf der Autoxidationskette (Abbildung B-20) verantwortlich, wofür nach Gratzl /66/ nur geringe Konzentrationen notwendig sind. Hydroxylradikale greifen bevorzugt am aromatischen Ring an (elektrophiler Angriff). Abbildung B-24 zeigt einige mögliche Reaktionen.

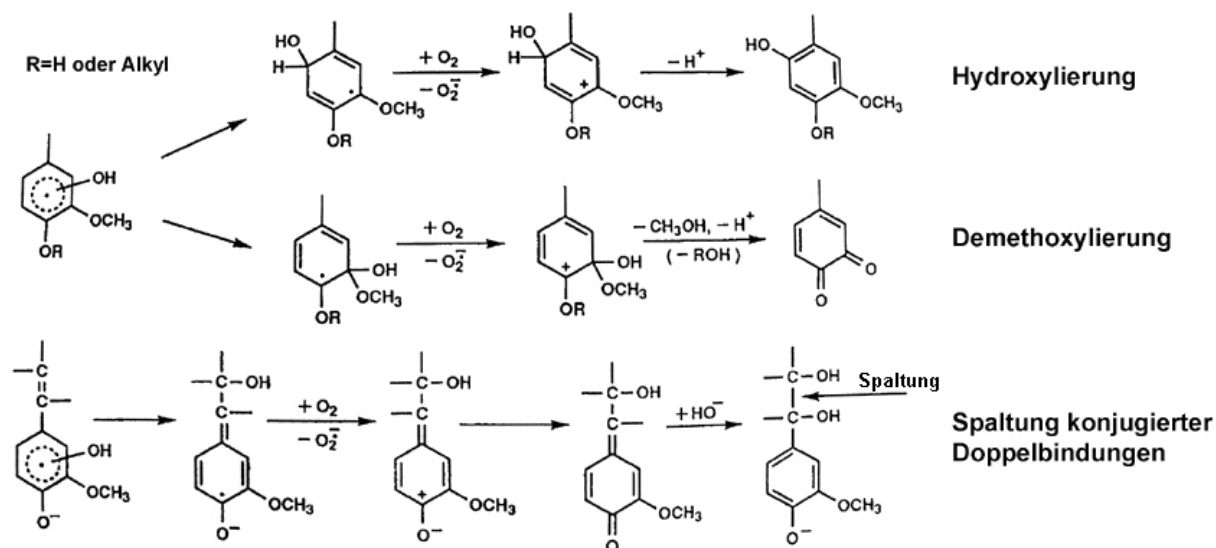
Abbildung B-24: Reaktionen von aromatischen Strukturen und Seitenkettenstrukturen mit Hydroxylradikalen nach Gierer /58/



Weitere mögliche Reaktionen sind Hydroxylierung, Demethoxylierung, Spaltung konjugierter Doppelbindungen (Abbildung B-25) und Disproportionierung des gebildeten Ligninradikals.

Der Sauerstoff und das Superoxidanion, die geringere Redoxpotentiale haben, können unter Bildung neuer Hydroperoxide mit den so gebildeten Radikalen reagieren /58/.

Abbildung B-25: Reaktionen von aromatischen Strukturen und ringkonjugierten Strukturen mit Hydroxylradikalen nach Gierer /58/



Als Nukleophil addiert sich das Hydroperoxidanion (HOO⁻) an ungesättigte Strukturen wie Carbonyle, α,β -Dicarbonyle und Enone, die beim alkalischen Abbau von Kohlenhydraten und Lignin gebildet wurden. So bilden sich Hydroperoxide. Es bewirkt neben der ligninentfernenden Bleiche des Sauerstoffs eine ligninerhaltende Bleiche durch Zerstörung der Chromophoren /65/, /129/ (S. 157). Die bei der peroxidverstärkten Sauerstoffbleiche auftretenden Reaktionsmechanismen des Peroxids werden in Kapitel B.5.3 erläutert.

B.5.1.2 Chemische Reaktionen an Polysacchariden

Die Kohlenhydrate unterliegen in der wasserstoffperoxidverstärkten Sauerstoffbleiche sowohl stabilisierenden als auch abbauenden Reaktionen. Die reduzierenden Endgruppen stellen bei den Kohlenhydraten die am leichtesten zu oxidierenden Strukturen dar. Die Oxidation erfolgt im Alkalischen bereits bei Zimmertemperatur. Die gebildeten Hydroperoxide fragmentieren zu den in Abbildung B-26 dargestellten Strukturen. Durch Dehydratisierung der Hydroperoxide entsteht ein α,β -Dicarbonyl, das sich im Basischen zu Aldonsäure umlagert (Benzilsäure-Umlagerung). Beide Mechanismen führen zu Aldonsäure-Endgruppen, die die Kohlenhydrate gegenüber Peeling-Reaktionen stabilisieren /65/.

Neben den reduzierenden Endgruppen können auch die Hydroxylgruppen der Polysaccharidketten oxidiert werden. Die Oxidation geschieht nach Gratzl /65/ ausschließlich durch Hydroxylradikale und führt über Carbonyl- und Ketolstrukturen zu einer Spaltung der Polysaccharidkette (β -Eliminierung). Diese Peeling Reaktion, bei der schrittweise Monomere abgespalten werden, ist in Abbildung B-27 dargestellt.

Abbildung B-26: Oxidation reduzierender Endgruppen in der alkalischen Sauerstoffbleiche /65/

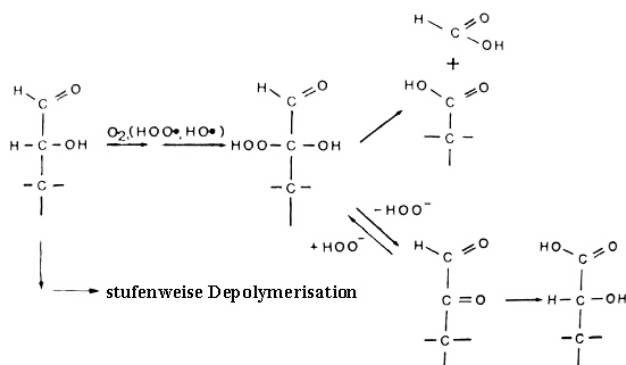
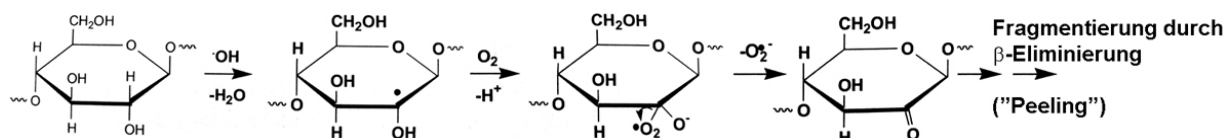


Abbildung B-27: Oxidative Spaltung der Kohlenhydrate durch Hydroxylradikale nach Gierer /58/



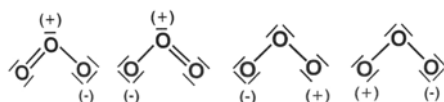
Spaltungen entlang der Polysaccharidkette führen zur Schädigung der Faser und zu Festigkeitsverlusten. Deshalb sollten sowohl der durch Schwermetallionen als auch der durch Thermolyse induzierte Zerfall von Wasserstoffperoxid und Hydroperoxiden vermieden werden. Wasserstoffperoxid kann in der Sauerstoffstufe als Radikalfänger für Hydroxylradikale eingesetzt und somit der Kettenabbau reduziert werden (18). Gratzl /66/ gibt an, dass sich auf diese Weise höhere Viskositäten des Zellstoffs sowie Verbesserungen der Delignifizierung und des Weißgrades erreichen lassen.



B.5.2 Bleiche mit Ozon

Allgemein lassen sich die Reaktionen des Ozons in ionische und radikalische unterscheiden. Der mesomere Charakter des Ozons (Abbildung B-28), seine geringe Stabilität in wässrigen Systemen, besonders gegenüber Basen und Spuren von Schwermetallverbindungen und die Instabilität der Polyoxid-Zwischenstufen sind für die engen Grenzen der Ozonbleiche verantwortlich¹. Die Empfindlichkeit gegenüber Schwermetallen ist deutlich höher als bei Sauerstoff- und Wasserstoffperoxidstufen. Um den Abbau der Polysaccharide zu unterdrücken, ist eine saure Wäsche oder eine Behandlung mit Komplexbildnern vorzuschalten /57/, /66/.

Abbildung B-28: Mesomere Formen des Ozonmoleküls /65/



¹ pH < 3, Temperatur maximal 55-60 °C

Ozon kann aufgrund seines Charakters sowohl als Dipol als auch als Elektrophil und Nukleophil reagieren. Die Reaktionen des Ozons sind äußerst selektiv und beschränken sich auf ungesättigte Strukturen, aliphatische Verbindungen und einige funktionelle Gruppen wie Alkohole und Carbonyle.

B.5.2.1 Chemische Reaktionen

Ozon reagiert bevorzugt als elektrophiles Agens und hat eine starke Tendenz, elektrophile Additionsreaktionen einzugehen. Die Reaktionen laufen sehr schnell, innerhalb weniger Sekunden ab. Aliphatische Doppelbindungen und aromatische Strukturen werden bevorzugt nach dem CRIEGEE-Mechanismus /18/ oxidiert (Abbildung B-29). Es können aber auch Substitutionsreaktionen an aromatischen Strukturen auftreten (Hydroxylierung) /65/, /66/.

Abbildung B-29: Reaktionen des Ozons mit aromatischen Strukturen /65/

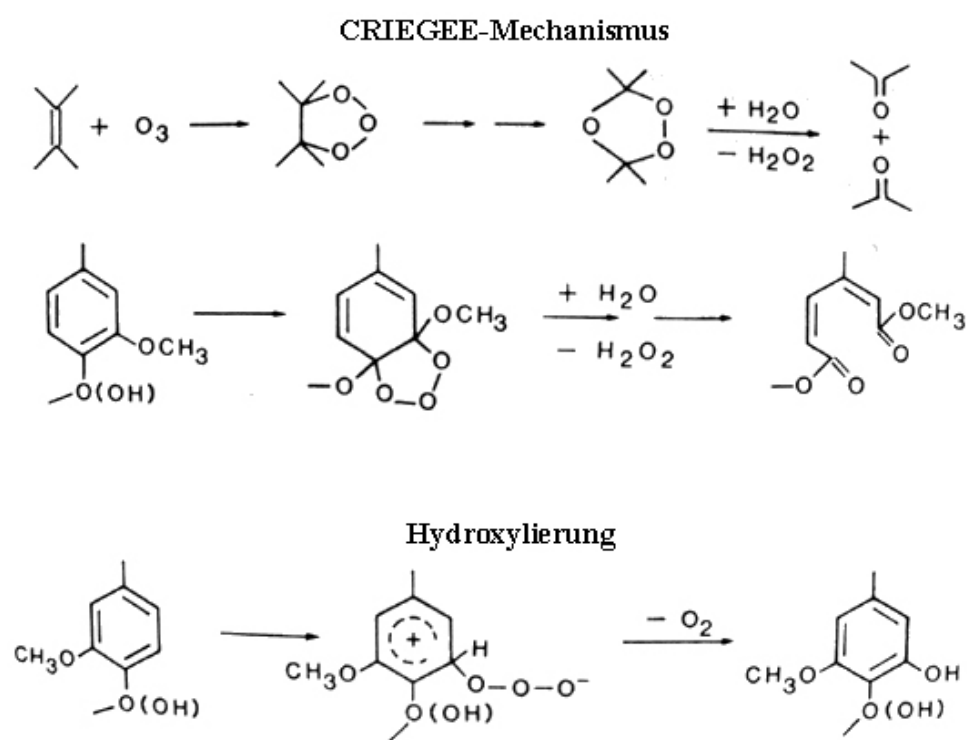
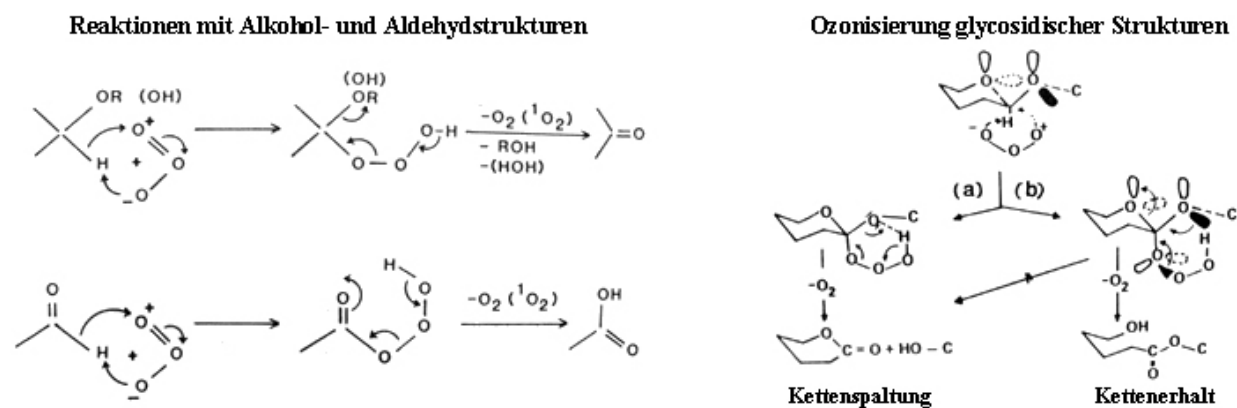


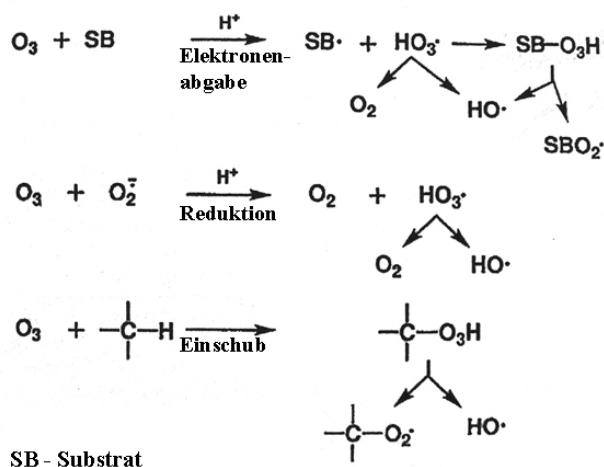
Abbildung B-30: Ozonisierung von Alkohol-, Aldehyd- und glykosidischen Strukturen /65/



Oxidationen von Alkohol-, Ether- und Aldehydstrukturen erfolgen durch eine „Einschub“-Reaktion, die zu Hydrotrioxiden führen, welche unter Abspaltung von Sauerstoff fragmentieren. Nach dem gleichen Mechanismus werden auch glykosidische Strukturen ozonisiert (Abbildung B-30). Die Spaltung der Cellulosekette durch Ozon ist ebenfalls in Abbildung B-30 dargestellt /57/, /65/. Bei den in Abbildung B-29 und Abbildung B-30 aufgeführten Reaktionen handelt es sich um ionische Fragmentierungen, bei denen Sauerstoff und Wasserstoffperoxid gebildet werden.

Zusätzlich finden auch radikalische Reaktionen statt. Durch das hohe Redoxpotential des Ozons reagiert es deutlich schneller und umfassender mit den Substraten als Sauerstoff. Die radikalischen Reaktionen des Ozons sind in Abbildung B-31 dargestellt /58/.

Abbildung B-31: Radikalische Reaktionen von Ozon /58/



Hydroxylradikale entstehen in der Ozonstufe durch die Instabilität des Ozons und die bei der Ozonisierung gebildeten Polyoxide, die eine hohe Tendenz zur homolytischen Spaltung besitzen. Daher ist es selbst bei optimalen Bedingungen nicht möglich, die Bildung sehr reaktiver Radikale auszuschließen. Die bei der Ozonbleiche ablaufenden Reaktionen werden mit Fortgang der Reaktion zunehmend unselektiv und führen neben dem Abbau des Restlignins und der Oxidation der reduzierenden Endgruppen der Polysaccharide auch zum Kettenabbau der Kohlenhydrate. Die Reaktionen der Hydroxylradikale sind in Kapitel B.5.1 erläutert. In der Ozonstufe liegen zu einem nicht unbedeutenden Teil die gleichen reaktiven Spezies vor wie in der Sauerstoffstufe /65/.

Der Einfluss des Lignins auf den Celluloseabbau wird in der Literatur unterschiedlich bewertet und ist nach wie vor umstritten. Nach Chirat et al. /17/ wird der Abbau der Cellulose durch die Anwesenheit von Lignin gehemmt, da das Ozon um das 100-1.000fache schneller mit Lignin als mit der Cellulose reagiert. Die Hydroxylradikale reagieren dagegen weit weniger selektiv. Kang et al. /86/ erklärt, dass Lignin sowohl einen erschwerenden als auch

einen begünstigenden Einfluss auf den Abbau der Cellulose besitzt. So beschleunigen bestimmte Gruppen innerhalb des Lignins, besonders phenolische Strukturen, sogar den Abbau der Cellulose, da sie stark zur Bildung von Hydroxylradikalen beitragen. King et al. /88/ erklären 2003, dass eine Vorbehandlung des Zellstoffes mit Peroxid eine höhere Cellulosekettenspaltungsrate mit sich bringt, da diese Delignifizierung Carbonylgruppen in die Seitenketten des Lignins einführt, was die Bildung von Hydroxylradikalen fördert. Dies ist wichtig im Hinblick auf die durchgeführten Bleichsequenzen. Die Arbeit von Liebergott et al. /103/ zeigt dagegen, dass der Viskositätsabbau bei der Ozonbleiche bei ungebleichtem Zellstoff höher liegt als bei mit Sauerstoff delignifiziertem. Lindholm /105/ erklärt jedoch das Gegenteil.

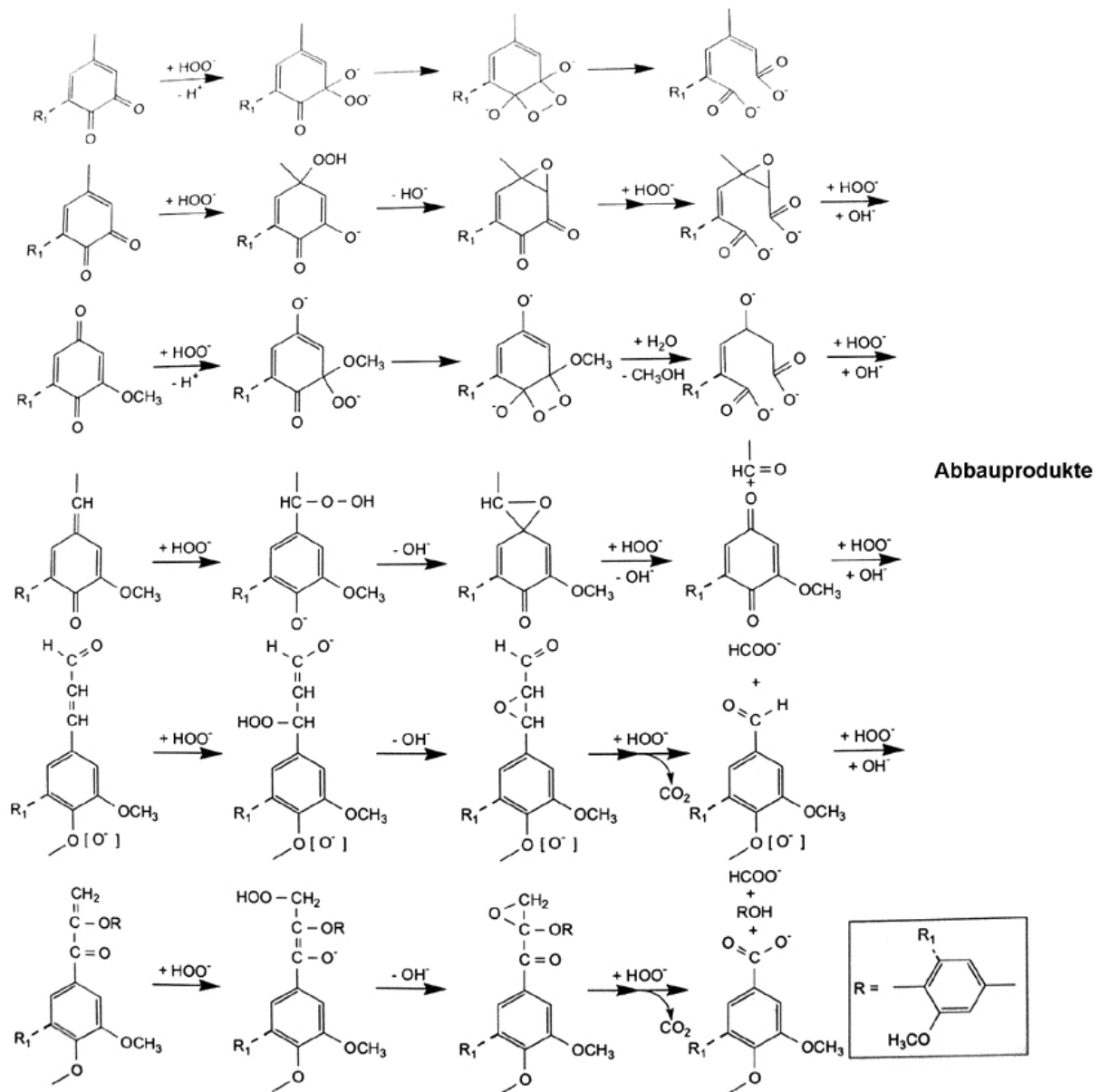
B.5.3 Bleiche mit Wasserstoffperoxid

Bei der Wasserstoffperoxidbleiche als Endstufe ist man bestrebt, Chromophore im Restlignin selektiv zu entfernen. Das Hydroperoxidanion (HOO^-) lagert sich als nukleophiles Agens unter Bildung von Hydroperoxiden bevorzugt an ungesättigte Grenzstrukturen. Diese fragmentieren zu ungefärbten Produkten (meist Säuren) weiter /65/. Diese Reaktionen laufen sehr langsam ab /66/. Die Hauptreaktion von HOO^- ist die nucleophile Addition zu Enonen und anderen Carbonylstrukturen (Abbildung B-32). Die Anzahl der Enone und anderer Carbonylgruppen im Lignin und im Restlignin ist normalerweise gering. Deshalb folgt die Peroxidstufe zumeist anderen Bleichsequenzen, die solche Strukturen bilden. Gerade in der Endbleiche bewirkt Wasserstoffperoxid eine Weißgradstabilisierung /126/ (S. 853ff.).

Wasserstoffperoxid und die gebildeten Hydroperoxide sind unter den herrschenden Bedingungen nur beschränkt stabil und können homolytisch und heterolytisch zerfallen. So bilden sich delignifizierend wirkende Oxidationsmittel (z. B. Hydroxylradikale, Sauerstoff und Hydroperoxyradikale). In Hinblick auf die Kohlenhydratreaktionen (siehe B.5.1, Abbildung B-27) und die Festigkeitsverluste sollte der Zerfall sowohl durch einen optimalen pH- und Temperaturbereich als auch durch einen geringen Metallionengehalt unterdrückt werden /65/. Je nach Einstellung der Parameter kann die P-Stufe ligninerhaltend oder ligninentfernend sein. Laut Gellerstedt et al. /53/ sind für die ligninentfernende P-Stufe radikalische Reaktionen notwendig.

Man kann sagen, dass in der Sauerstoffstufe und der Peroxidstufe dieselben reaktiven Agenzien vorliegen, allerdings in unterschiedlichen Konzentrationen.

Abbildung B-32: Addition von Hydroperoxidanionen /126/ (S. 857)

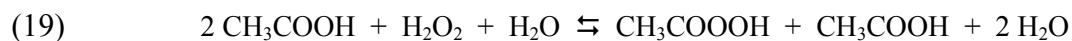


B.5.4 Bleiche mit Peressigsäure

Bleichverfahren mit Persäuren wurden entwickelt, um die Leistungsfähigkeit von TCF-Sequenzen zu erhöhen, da die Bleiche mit einer Kombination aus Sauerstoff und Peroxid zu keiner vollständigen Delignifizierung und zu keinem hohen Weißgrad führen kann /21/. Peroxidverbindungen sind effektive Delignifizierungs- und Aktivierungsmittel. Auch ist Peressigsäure (PAA) gegenüber Lignin sehr selektiv /84/, /118/, /124/. Laut Fuhrmann et al. /51/ ist sie sogar selektiver als Ozon. Die Delignifizierung mit Peressigsäure wird von Devenyns et al. /22/ der von Elementarchlor gleichgestellt. Man erreicht mit Peressigsäure eine Weißgraderhöhung auf hohem Niveau /84/. Nach Liebergott /102/ kommt es zu keinen Viskositätsverlusten, und die Festigkeiten des gebleichten Zellstoffes sind vergleichbar mit denen des ungebleichten oder konventionell gebleichten Zellstoffes. Bei Jäkärä et al. /84/ ist

sogar von einer Verbesserung der Festigkeiten die Rede. Gemäß Devenyns /22/ ist die Bleiche mit Peressigsäure von Holzart und Holzvorbehandlung unabhängig.

Die Bleiche mit Peressigsäure stellt eine Nische in der TCF-Bleiche dar. PAA ist eine stärkere Säure als Essigsäure. Sie wird durch das Mischen von Essigsäure und Wasserstoffperoxid hergestellt (vgl. Gleichung (19)) /126/ (S. 880f.).



Es gibt verschiedene Möglichkeiten Peressigsäure herzustellen. Gleichung (19) zeigt, dass man durch Zugabe einer hohen Konzentration an H_2O_2 das Gleichgewicht nach rechts verschieben kann. Eine solche Gleichgewichts-PAA enthält hohe Konzentrationen an Wasserstoffperoxid (5 %) und an nicht umgesetzter Essigsäure (25 %) /84/, /126/ (S. 880f.). Reine wässrige PAA lässt sich jedoch auch durch Destillation unter Vakuum aus Gleichgewichts-PAA herstellen. Gekühlte², destillierte PAA ist mit einem Gehalt von 35-40 % in Wasser erhältlich. Der Abbau von PAA ist dabei sehr gering /22/, /84/, /126/ (S. 880f.). Der Anteil an Wasserstoffperoxid liegt bei der destillierten PAA < 1 %, und der Anteil an nicht umgesetzter Essigsäure < 2 % /84/. Eine andere Möglichkeit bei der Anwendung von PAA ist die örtliche Mischung von PAA und H_2O_2 . Bei einer leicht erhöhten Temperatur und saurer Aktivierung ist das Gleichgewicht nach wenigen Stunden eingestellt. Mischungen mit einem Peressigsäuregehalt größer als 8 % und einem H_2O_2 -Gehalt kleiner als 40 % werden örtlich hergestellt. Der PAA-Bleiche sollte in diesem Fall eine Peroxidstufe folgen, um die Peroxidkonzentration zu nutzen /126/ (S. 881).

pH-Wert, Temperatur sowie PAA- und Ligninkonzentration haben Einfluss auf die Peressigsäurebleiche /82/, die unter stark sauren Bedingungen stattfindet. Die Persäure ist umso elektrophiler, je niedriger der pH-Wert ist. Das Gegenteil trifft auf die Nucleophilität zu. Außerdem fällt die Effizienz der Delignifizierung mit steigendem pH-Wert. Der optimale pH-Wert liegt bei 5 bis 7 /21/, /84/, /95/. Unter einem pH-Wert von 3 kommt es durch saure Hydrolyse zu Viskositätsverlusten /83/. Die Einsatzmenge an PAA beträgt laut Jäkärä /84/ 3 kg/t pro Kappa-Einheit und die weiteren optimalen Reaktionsbedingungen sind mit einer Temperatur von 70-80°C und einer Reaktionszeit von 60-180 min angegeben.

B.5.4.1 Chemische Reaktionen

Bei Peressigsäure wird die Reaktivität durch die Peroxidbindung (O-O) bestimmt, wobei die Verteilung der Elektronen in der Peroxidbindung anders als bei Wasserstoffperoxid unsymmetrisch ist. Abbildung B-33 zeigt die Elektronenverschiebung der zwei Sauerstoffatome. Dabei wird δ^+ zum elektrophilen Zentrum. Peressigsäure kann somit anders

² ca. 0 °C

als Wasserstoffperoxid auch als elektrophiles Reagenz wirken (Abbildung B-34). Im Falle eines aromatischen Substrates führt die elektrophile Reaktion zu einer Hydroxylierung und dies wiederum zur Ringöffnung, einem wichtigen Schritt der Delignifizierung /21/.

Abbildung B-33: Strukturvergleich zwischen Peressigsäure und Wasserstoffperoxid /21/

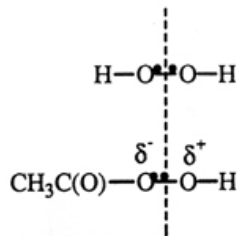
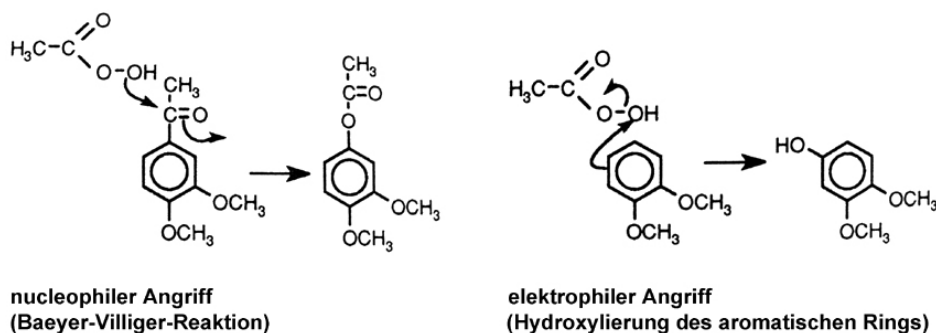


Abbildung B-34: Beispiele für elektrophiles und nucleophiles Verhalten von Peressigsäure /21/



Peressigsäure kann auch in der gleichen Weise wie Wasserstoffperoxid als nucleophiles Reagens arbeiten (Abbildung B-34). Hierbei greift ein freies Elektronendoppel des Sauerstoffatoms, welches das Wasserstoffatom der Peroxidgruppe bindet, ein elektropositives Zentrum, wie ein C-Atom einer Carbonylgruppe, an.

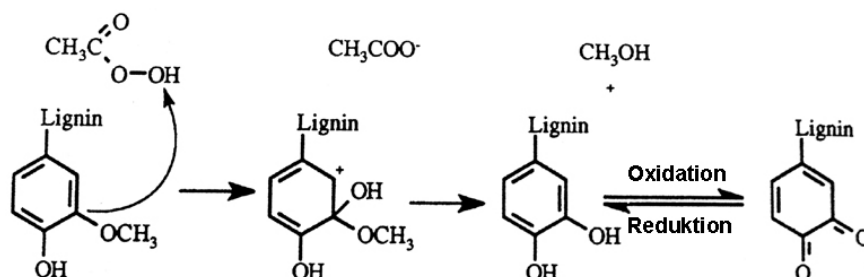
Diese Reaktion führt meist zu einem Weißgradeffekt /21/. Lachenal et al. /95/ erklären ebenfalls, dass Persäuren in der Lage sind mit Substanzen zu reagieren, die Carbonyle enthalten. Diese Vernichtung der Carbonylgruppen ist Basis für den Farbentzug und die Weiße. Durch Peressigsäure können Carboxylgruppen gebildet und so die Löslichkeit des Lignins begünstigt werden /95/. Da Peressigsäure sowohl nucleophil als auch elektrophil reagiert, ist sie ein stärkeres Delignifizierungsmittel als Wasserstoffperoxid /21/, /95/. Aus Abbildung B-35 wird ein möglicher Reaktionsweg deutlich, bei dem die Peressigsäure zuerst durch einen elektrophilen Angriff orthochinone Strukturen formt und dann daraus als nucleophiles Reagenz Muconsäurestrukturen bildet. Diese Muconsäurestrukturen erhöhen die Löslichkeit von Lignin besonders im Alkalischen /21/.

Laut Poppius-Levin et al. /118/ steigt der Carbonylgruppengehalt des Ausgangszellstoffes bei der Peressigsäurebleiche ähnlich wie bei der Ozonbleiche an. Carbonylgruppen, die durch Oxidation in Cellulose eingebaut werden, sind bekanntermaßen verantwortlich für die Depolymerisation der Celluloseketten. Die Viskosität sinkt jedoch nicht unter 13-15 % in der

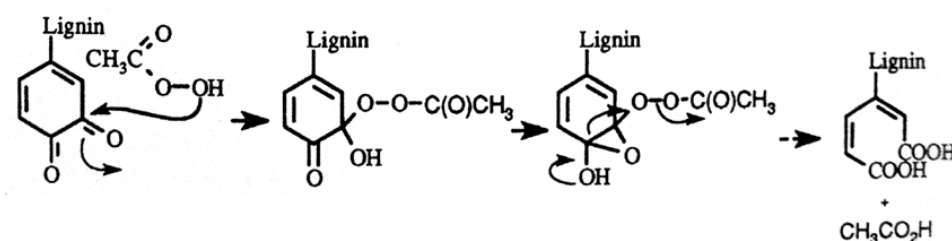
Endbleiche. Poppius-Levin et al. /118/ schlussfolgern daraus, dass Oxidationen, die zur Bildung von Carbonylgruppen führen, wahrscheinlich größtenteils an der Ligninstruktur auftreten, da die zahlreichen alkoholischen Hydroxylgruppen der Holz-Polysaccharide keine geeigneten Reaktionsstellen für die elektrophile Reaktion mit dem Hydroxonium-Ion anbieten.

Abbildung B-35: Mögliche Reaktion der Ringöffnung am Lignin /21/

elektrophiler Schritt



nucleophiler Schritt



Wie in allen sauerstoffbasierenden Stufen ist auf die Übergangsmetalle zu achten, obwohl die PAA-Stufe selbst nicht sehr empfindlich auf Metalle reagiert. Die meist folgende alkalische Peroxidstufe setzt jedoch deren Entfernung voraus. Außerdem muss der Schwermetallgehalt kontrolliert werden, da es bei zu hohen Schwermetallgehalten zu einer geringeren Selektivität und zur Bildung von Wasserstoffperoxid kommen kann /84/. Devenyns et al. /22/ untersuchen die Bleiche mit Peressigsäure hinsichtlich des Abbaus der Kohlenhydrate. Bei geringen Temperaturen (50°C) und bei Entfernung von Übergangsmetallen oder Verwendung von Komplexbildnern während der Bleiche war die Selektivität der Peressigsäure sehr gut.

Außerdem wurde festgestellt, dass bei Verwendung von destillierter PAA die Bleiche auch bei Temperaturen von bis zu 90°C keine Viskositätsverluste mit sich bringt, da die PAA keine Restmengen an H₂O₂ besitzt. Peressigsäure erzeugt selbst keine Hydroxylradikale, die für den Kohlenhydratabbau (Abbildung B-27) verantwortlich sind. Ferner kann die Peressigsäure durch ihr hohes Oxidationspotential Übergangsmetalle in deren höchstmöglicher Oxidationsstufe blockieren und so den Oxidations-Reduktions-Zyklus verhindern. Dies erfordert eine ausreichend hohe Konzentration an verbleibender PAA am Ende der Bleichstufe, was durch niedrige Temperatur und lange Verweilzeit realisiert werden kann

/22/. Während der Bleichreaktion, die langsam verläuft, hydrolysiert sich PAA aufgrund der höheren Temperaturen (ca. 80°C) zu Essigsäure und Wasserstoffperoxid. Nach einer längeren Reaktion besteht das Peroxo-Gemisch meist nur noch aus Peroxid.

Bei einer reinen Peressigsäurebleiche erhält man laut Sixta /126/ eine Verbesserung, jedoch keine Stabilisierung des Weißgrades. Es zeigt sich bei der Bleiche eine Ausbildung von eventuellen chromophoren Strukturen durch Peressigsäureoxidation. Diese Strukturen können durch eine anschließende Peroxidstufe (P-Stufe) entfernt werden, was die fehlende Stabilisierung entkräftet /126/ (S. 881f.).

Bei Jääskeläinen /81/ wird angegeben, dass die Carboxylsäuregruppen und Estergruppen im Restlignin zunehmen, was die Löslichkeit des Lignins im Alkalischen (der anschließenden P-Stufe) erklärt. Durch die Zunahme an konjugierten Carbonylgruppen ist ein nucleophiler Angriff des Hydroperoxidanions (HOO^-) im Alkalischen möglich /81/ (siehe auch B.5.3).

B.6 Komponentenverteilung über die Faserwand – Sulfit- und Sulfatzellstoff

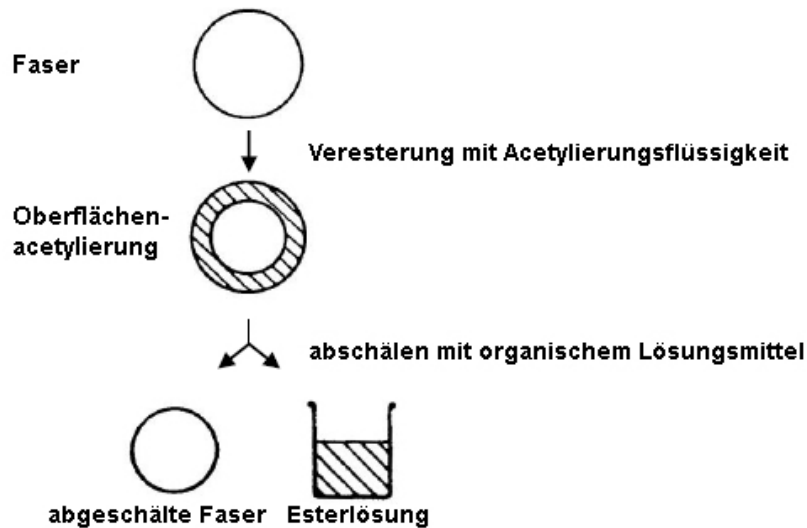
Polyosen und Lignin bestimmen die Eigenschaften der Zellstofffaser und ihres Endproduktes maßgeblich mit. Entscheidend ist hierbei jedoch nicht nur der jeweilige Anteil, sondern auch deren Verteilung über den Querschnitt der Faserwand. Um diese Informationen zu erhalten wurden verschiedene Verfahren entwickelt, die Faserwand schichtweise abzuschälen: das mechanische, das chemische und das enzymatische Abschälen. Die Verteilung der Hemicellulosen ist nach Treimanis /135/ sowohl von der holzeigenen Verteilung als auch von der konkreten Methode der Delignifizierung abhängig.

Die Methode des mechanischen Abschälens wird von Dahlman et al. in /19/ beschrieben. Hierbei wird der Faserstoff einer schonenden mechanischen Scherbehandlung unterzogen. Zur Vorbehandlung wird der Faserstoff in deionisiertem Wasser suspendiert und durch Filtration vom Feinstoff befreit. Die zurückgebliebenen Fasern werden erneut in deionisiertem Wasser bei einer Stoffdichte von 4,5 % suspendiert. Die Suspension wird anschließend behutsamen mechanischen Scherkräften im Desintegrator unterzogen und danach durch ein Nylontuch (Porengröße 100 µm) filtriert, so dass die verbleibenden Fasern auf dem Tuch und die abgeschälten Oberflächenschichten im Filtrat zurückbleiben. Die abgeschälten Schichten erhält man im Anschluss durch Zentrifugieren und Gefriertrocknen. Das innere Schichtmaterial (zurückgebliebene Fasern) wird luftgetrocknet und analysiert. Mit dieser Methode lassen sich einzelne Schichten separat untersuchen und isolieren. Ein bis zwei Prozent des Fasergewichtes lassen sich mit dieser Methode abschälen /127/.

Die Vorgehensweise beim enzymatischen Abschälen beschreibt Dahlman in /20/. Es werden hierfür handelsübliche Lösungen aus Cellulase und Hemicellulasen verwendet. Die Proben

werden mit einem Natriumacetatpuffer aufgerührt. Anschließend werden eine Ribose-Lösung und das Enzymgemisch dazugegeben. Von dieser Lösung werden Teilproben nach 1, 3 und 10 min Einwirkungszeit genommen und durch ein 20 µm Nylonsieb gegeben. Die Teilproben und die Rückstandslösung werden nach vollständiger Hydrolyse analysiert.

Abbildung B-36: Schema des chemischen Abschälens in Anlehnung an Luce /107/



Am Institut für Holz- und Pflanzenchemie der Technischen Universität Dresden wird die Methode des chemischen Abschälens durchgeführt. Diese modifizierte Methode geht auf Elöd et al. /38/ zurück und wurde von Luce /107/ zur Bestimmung der Verteilung von Polyosen und des DP bei Zellstoffen verwendet. Bei diesem Prinzip werden die Fasern mit einer Acetylierungslösung unter nichtquellenden Bedingungen partiell verestert. Diese Reaktion verläuft schichtweise von außen nach innen, und es bildet sich ein ringförmiger Zylinder von Ester um die Faser. Durch anschließende Extraktion mit einem geeigneten Lösungsmittel findet die eigentliche Abschälreaktion (Peeling) statt. Zurück bleiben die nichtveresterte, abgeschälte Faser und die Esterlösung (Abbildung B-36).

Die Verteilung der Hemicellulosen über die Faserwand wurde von Bachner et al. /10/ mittels eines modifizierten Verfahrens hinsichtlich verschiedener Aufschlussverfahren genau untersucht (C.3.3.1). Hierbei lassen sich Sulfitzellstoffe schneller abschälen als Sulfatzellstoffe, was in der Zugänglichkeit der Zellstoffe begründet ist. Da die Kochchemikalien beim Sulfitzellstoff von der Mittellamelle her angreifen, weisen die Primärwand und die S1-Wand eine aufgelockerte Struktur auf. Dies ermöglicht ein leichtes Eindringen der Acetylierungslösung. Bei alkalisch aufgeschlossenen Stoffen wird die Acetylierung zusätzlich noch durch die Xylanadsorption erschwert /10/.

Durch chemisches Abschälen zeigt Luce /107/, dass in Sulfitzellstoffen die Hemicellulosen gleichmäßiger verteilt sind als in Sulfatzellstoffen (vgl. Anhang F.1, **Abbildung F-1** und

Abbildung F-2). Fichtensulfatzellstoffe weisen schon im ungebleichten Zustand einen sehr hohen Xylangehalt auf, was sich durch die Bleiche noch verstärkt. Die dünne Zellwandaußenschicht ist zudem reich an Mannan, wohingegen die übrigen Schichten der Faserwand arm an Mannan sind. Dies wird auch von Bachner et al. /10/ (Abbildung B-37 und Abbildung B-38) und Dahlman et al. /19/ bestätigt. Beim alkalischen Sulfataufschluss greifen die Kochchemikalien vom Lumen her an. Dadurch werden die äußeren Bereiche der Zellwand weniger angegriffen und die Primärwand bleibt erhalten. Der DP steigt nach außen hin an. Insgesamt ergibt sich eine relativ feste Außenwand. Beim Sulfataufschluss werden die sauren, hochquellenden und leicht löslichen Polyosen relativ stark entfernt. So verbleiben länger-kettige, weniger hoch quellende Anteile im Zellstoff, als beim Sulfitzellstoff /80/. Sowohl ungebleichter als auch gebleichter Nadelholzsulfatzellstoff besitzen einen hohen Gehalt an Hemicellulosen, vor allem Xylan, in den äußeren Faserwandschichten /19/, /127/, /135/. Den hohen Xylangehalt kann man auf die während des Sulfataufschlusses stattfindende Xylanadsorption zurückführen /122/ (S. 606).

Abbildung B-37: Verteilung der Hemicellulosen bei Kiefern-sulfatzellstoff /10/

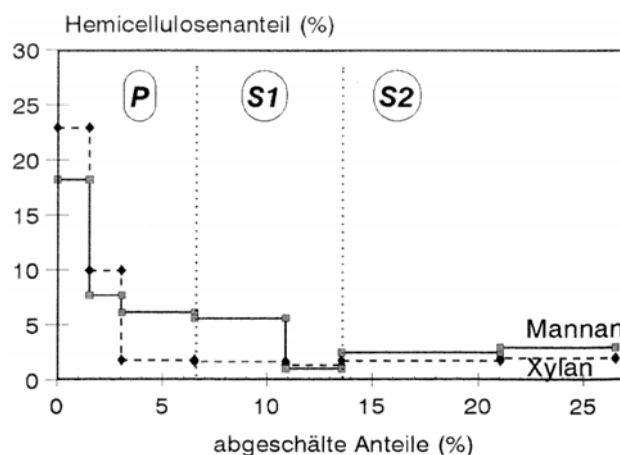
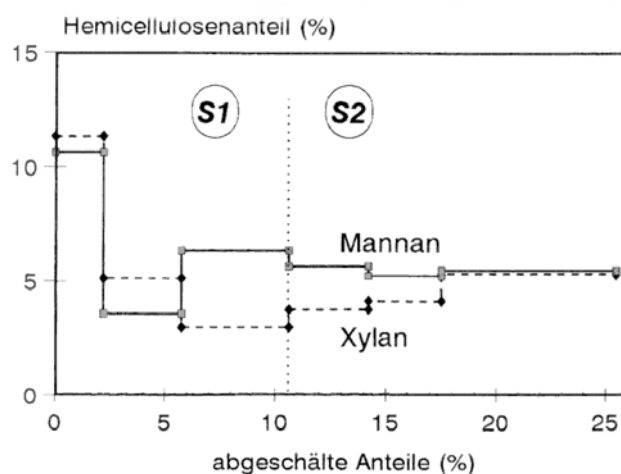


Abbildung B-38: Verteilung der Hemicellulosen bei Fichtensulfitzellstoff /10/



Während der Delignifizierung beim Zellstoffaufschluss wird sowohl beim Sulfataufschluss als auch beim Sulfitaufschluss am Anfang der Kochung das Lignin der Sekundärwand entfernt, während das Lignin in der Mittellamelle der Lösung widersteht. Dies liegt zum einen an der größeren Reaktivität des Sekundärwand-Lignins. Zum anderen besteht eine Korrelation zwischen Hemicellulosenabbau und Ligninentfernung, da der große Verlust an Hemicellulosen in der ersten Kochphase (siehe hierzu B.4.1) zur Öffnung der Sekundärwandporen führt und so die Entfernung des Lignins in diesen Bereichen erleichtert /64/, /119/, /138/.

Abbildung B-39: Ligninverteilung in der Zellwand von Fichtenholz und nach dem Aufschluss /80/

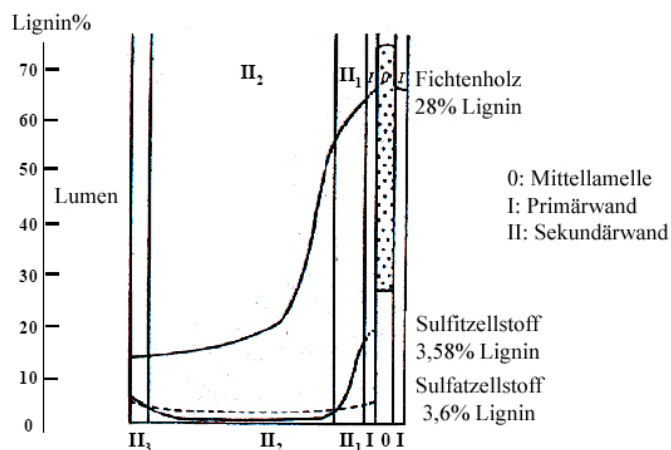


Abbildung B-39 zeigt die Ligninverteilung über die Zellwand im Fichtenholz vor und nach dem Aufschluss. Hierbei wird deutlich, dass ein großer Teil des Lignins entfernt worden ist, die Verteilung über die Faserwand aber ungleichmäßig ist. Die Oberfläche und die äußeren Schichten der Faser besitzen einen wesentlich höheren Ligningehalt, wogegen in der S₂-Wand kaum noch Lignin vorhanden ist. Zum Lumen hin steigt der Ligninanteil wieder an. Das Restlignin nach dem Sulfataufschluss ist ziemlich gleichmäßig über die Faserwand verteilt, wobei sich an der Oberfläche ein geringer Gehalt befindet /80/. Diese Ligninverteilung über die Faserwand wurde 1960 von Kallmes /87/ bestätigt.

Purina et al. fanden in den Faseraußenschichten (P/S₁) von Kiefern-sulfatzellstoffen einen um den Faktor 1,8 höheren Ligningehalt als in den Faserinnenschichten (S₂/T) /120/, /121/.

Im Vergleich hierzu haben endgebleichte Zellstoffe in der Regel weniger als ein Prozent Lignin. Das nach dem Aufschluss noch in der Faser verbliebene Lignin soll während der Bleiche weiter entfernt werden. Die Bleichparameter werden dabei durch die Diffusion der Bleichreagenzien in die Faser und die Abbauprodukte der Faser beeinflusst. Sowohl in ungebleichtem als auch in gebleichtem Zellstoff ist das Restlignin in der Oberfläche konzentriert /135/.

B.7 Einfluss der Hemicellulosen auf die Papiereigenschaften

Obwohl die Hemicellulosen in geringerem Maße vorhanden sind als die Cellulose, leisten sie für die Zellstofffasern und dem daraus hergestellten Papier einen wichtigen Beitrag bezüglich Mahlbarkeit und mechanische Festigkeiten.

Hinsichtlich der Mahlbarkeit wurden von Annegren et al. /5/ Untersuchungen durchgeführt, die eine Verbesserung der Mahlbarkeit bei gleichem Ligningehalt und steigendem Hemicellulosegehalt zeigten. Auch Rydholm /122/ (S. 1140ff., S. 1158) gibt an, dass die Mahlbarkeit von Zellstoffen mit steigendem Hemicellulosegehalt durch die Erhöhung des Quellvermögens verbessert wird. Zusätzlich sind jedoch auch die äußeren Eigenschaften der Faser entscheidend, die zum Teil aus der Aufschlussrichtung resultieren. Sulfatzellstoff besitzt eine relativ feste Außenwand, die durch Hemicellulosenadsorption noch unterstützt wird. Durch den besseren Erhalt der morphologischen Struktur im Sulfatzellstoff erklärt sich der höhere Mahlwiderstand im Vergleich zum Sulfitzellstoff /122/ (S. 1140ff., S. 1158). Nach Centola et al. /16/ sind Unterschiede in der Mahlbarkeit vor allem von der Lokalisierung und Zugänglichkeit der Hemicellulosen in den verschiedenen Faserbereichen und nicht von ihrer Quantität und Qualität abhängig. Für eine gute Mahlbarkeit sollten die Fasern in der Lage sein, sich im nassen Zustand soweit aneinander anzulagern, dass bei der Trocknung durch Wasserstoffbrückenbindungen eine vollständige Faser-Faser-Bindung entsteht. Diese Verbindungen werden durch die verzweigte Struktur der Hemicellulosen unterstützt.

Sulfitzellstoff ist aufgrund seiner Oberflächenbeschaffenheit leichter für Wasser zugänglich als Sulfatzellstoff. Die Hemicellulosen speichern das Wasser und machen die Faser flexibler. Diese Faserauflockerung trägt dazu bei, dass bei Sulfitzellstoffen eine weitgehende Zerlegung in Einzelfibrillen möglich ist /92/. Beim Sulfatzellstoff sind die Hemicellulosen durch Wasserstoffbrückenbindungen zum Teil eng an die Cellulose gebunden oder haben sich verhornt im Zwischenmikrofibrillenbereich eingelagert, wodurch die Durchdringung mit Wasser schwieriger ist. Durch die höhere Kristallisation ist eher mit aufspaltenden als mit fibrillierenden Mahlwirkungen zu rechnen /99/, /100/. Bachner /9/ bestätigte diese Aussagen. Sie verweist beim Sulfitzellstoff sowohl auf die Entfernung der Primärwand und die geringe Anzahl von Oberflächenhemicellulosen, als auch auf die gute Quellbarkeit, die aus dem Zugang des Wassers zu hemicellulosereichen Innenschichten resultiert, und die damit verbundene bessere Fibrillierung. Der Sulfatzellstoff besitzt einen hohen DP in der Faseroberfläche und eine kompakte Oberfläche, wodurch das Wasser nur schwer in die Außenschicht eintreten kann und so eine geringe Quellfähigkeit und Faserflexibilität mit sich bringt. Die Mahlung ist deshalb mit einer schlechteren Fibrillierung verbunden.

Für die Festigkeitseigenschaften von Papier sind Faserlänge, Faserfestigkeit, Stärke der Faser-Faser-Bindungen, Anzahl der ausgebildeten Bindungen und deren geometrische Lage entscheidend /6/. Es wird zwischen statischer und dynamischer Festigkeit unterschieden.

Beispiele für statische Festigkeiten sind Reißlänge, Zugfestigkeit und Berstfestigkeit. Sie lassen eine Aussage über die Belastbarkeit des „intakten“ Papiers zu und sind hauptsächlich von Zwischenfaserbindungen abhängig, werden jedoch auch durch die Faserfestigkeit und die Variationen in der Papierstruktur beeinflusst /101/ (S. 142ff.).

Die Zwischenfaserbindungen im Papierblatt werden hauptsächlich von den Berührungsflächen beeinflusst, die in Wasserstoffbrückenbindungskontakt stehen. Da die Hemicellulosen mobiler, hydrophiler und besser plastifiziert sind, können sie zusätzliche Bereiche zwischen zwei Fasern verbinden, die sich anders nicht verbinden könnten /131/. Auch nach Rydholm /122/ (S. 1140ff., S. 1158ff.) wirken die auf der Oberfläche befindlichen Hemicellulosen beim Faser-Faser-Kontakt als Kleber, indem sie Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und die Bindungsstärke erhöhen. Die Hemicellulosen, die sich im Inneren der Fasern befinden, steigern aufgrund der quellenden Wirkung ihrer Carboxylgruppen die Faserflexibilität. Dadurch wird eine Zunahme der Kontaktflächen für Zwischenfaserbindungen erzielt /96/, /122/ (S. 1140ff., S. 1158ff.). Die statischen Festigkeiten steigen mit zunehmendem Polyosengehalt an, was vor allem für die Hemicellulosen der äußeren Schichten zutrifft /9/ (S. 115ff.), /10/, /19/, /122/ (S. 1140ff., S. 1158ff.), /131/.

Als Beispiel für dynamische Festigkeiten soll hier die Weiterreißarbeit genannt sein. Dieser Kennwert liefert ein Maß für den Widerstand, den eine bereits beschädigte Papierprobe dem Weiterreißen entgegensetzt, was von entscheidender Bedeutung für die Vermeidung eventueller Abrisse in einer Papiermaschine ist. Der Messwert ist von der Faserlänge, dem Bindungsgrad zwischen den Fasern, der Einzelfaser-Festigkeit und der Faserorientierung abhängig /101/ (S. 145).

Im Ausgangszustand besitzen Sulfit- und Sulfatzellstoffe in etwa die gleiche Faserlänge. Nach einer gewissen mechanischen Bearbeitung besitzt der Sulfatzellstoff jedoch eine größere mittlere Faserlänge /5/. Aufgrund der geringeren Dichte der Faserwand ist die Faserfestigkeit bei den Sulfitzellstoffen schwächer als bei den Sulfatzellstoffen. Auch werden beim sauren Sulfitprozess die Fehlstellen der Faserwand stärker angegriffen. Die Celluloseketten, die für die Ausbildung der Einzelfaserfestigkeit verantwortlich sind, sind beim Sulfatzellstoff aufgrund des höheren DP länger und stabiler /92/, /134/.

Im Allgemeinen steigen Reißlänge und Berstfestigkeit mit höherem Hemicellulosegehalt, wogegen ein niedriger Hemicellulosegehalt eine bessere Durchreißfestigkeit bewirkt /113/.

/122/ (S. 1159). Durch die Entfernung der Hemicellulosen kommt es zur Erhöhung der Faser-Kristallinität und zu erhöhter Cellulose-Cellulose-Bindung, welche die flexiblere Cellulose-Hemicellulose-Cellulose-Bindung ersetzt /70/, /93/, /131/.

Bachner et al. /10/ und Bachner /9/ (S. 129ff.) bewiesen durch systematisches Abschälen der Außenwand um ungefähr 10 % und anschließende Festigkeitsuntersuchungen, dass die Hemicellulosen bei der Ausprägung statischer und dynamischer Eigenschaften eine entscheidende Bedeutung haben. Abbildung B-40 und Abbildung B-41 zeigen einen Vergleich der Ausgangs- und der 10 %-acetylierten Stoffe hinsichtlich ihrer Reißlänge (statische Festigkeit) und des Tear-Indexes (dynamische Festigkeiten). Es zeigt sich, dass bei den alkalisch aufgeschlossenen Zellstoffen die Entfernung der äußeren hemicellulosereichen Schichten eine starke Verringerung der Reißfestigkeit mit sich bringt, wogegen der Tear-Index steigt (außer beim Organocell-Zellstoff). Beim Sulfitzellstoff ist diese Veränderung nicht so stark ausgeprägt, da er weniger Polyosen enthält. Zusätzlich untersuchte Bachner /9/ (S. 99ff.) (Abbildung B-15 und Abbildung B-19) die DP-Verteilung verschiedener Zellstoffe und erbrachte somit den Beleg für die hohe Mahlresistenz von Sulfatzellstoffen im Vergleich zu Sulfitzellstoffen (siehe B.4.1). Diese Arbeiten bestätigen die Aussagen von Jayme und Gessler /74/, wonach sich in ligninfreien Stoffen die höchste Gesamtfestigkeit bei höchstem DP und optimalem Hemicellulosegehalt ergibt.

Abbildung B-40: Vergleich der Reißlänge vor und nach der chemischen Abschälung /10/

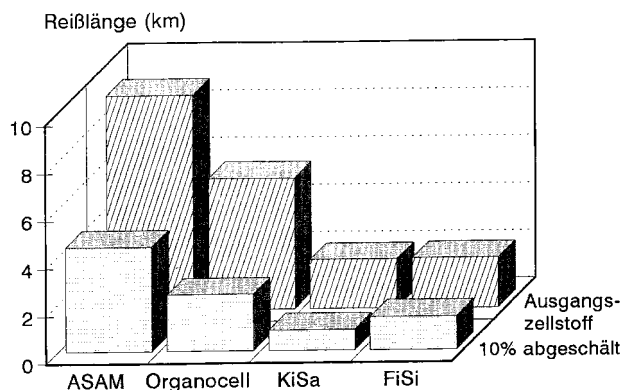
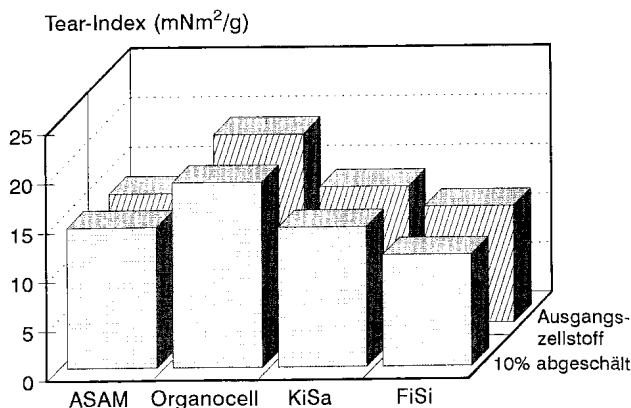


Abbildung B-41: Vergleich des Tear-Index vor und nach der chemischen Abschälung /10/



C. Untersuchungsmaterial und Methoden

C.1 Probenmaterial

C.1.1 Ungebleichter Sulfitzellstoff

Für die Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Bleichchemikalien auf Zusammensetzung und Eigenschaften von Zellstoffen wurde ein ungebleichter Fichtensulfitzellstoff³ mit einer Kappa-Zahl von 14,8 und einer Viskosität von 124,6 mPas gewählt.

C.1.2 Endgebleichter Sulfatzellstoff

Um einen Vergleich in Bezug auf die Hemicellulosenzusammensetzung zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoff zu erhalten, wurde ein endgebleichter Fichtensulfatzellstoff⁴ verwendet. Dieser Kraftzellstoff wurde kontinuierlich aufgeschlossen (Low-Solid-Verfahren) und anschließend einer ECF-Bleiche mit den Stufen OO – Q – OP – D/Q – PO/P unterzogen.

C.2 Bleichversuche – Fichtensulfitzellstoff

Der ungebleichte Fichtensulfitzellstoff wurde im Labormaßstab sowohl einzelnen voneinander unabhängigen Bleichstufen (EOP, Z, PAA) als auch den Bleichsequenzen EOP-PAA-P und EOP-Z-P unterzogen.

C.2.1 Einzelstufen

Bei den drei unabhängigen Bleichstufen EOP (Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoffstufe), Z (Ozon) und PAA (Peressigsäure) wurde die Chemikalienzugabe so gewählt, dass eine vergleichbare Kappa-Zahl (vgl. Abschnitt C.3.1) entsteht.

C.2.1.1 Wasserstoffperoxidverstärkte Sauerstoffstufe

Die EOP-Stufe wurde bei einer Stoffdichte von 10 % durchgeführt. Natriumhydroxid wurde mit einer Menge von 20 kg/t und Wasserstoffperoxid mit einer Menge von 5 kg/t zugegeben. Der Anfangs-pH-Wert lag bei 12,6. Nach einer Bleichdauer von 105 min betrug der pH-Wert 12,4. Die Bedingungen der EOP-Bleichstufe sind in Tabelle C-1 dargestellt. Die Ausbeute betrug ca. 95 %.

Tabelle C-1: Reaktionsbedingungen der EOP-Stufe

Stoffdichte	Temperatur	Bleichdauer	Sauerstoffdruck	NaOH-Konzentration	H ₂ O ₂ -Konzentration
[%]	[°C]	[min]	[bar]	[kg/t]	[kg/t]
10	74	105	3	20	5

³ Sappi Ehingen GmbH - saures Bisulfit-Verfahren

⁴ Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH (ZPR) - Mercer International Inc.

C.2.1.2 Ozonstufe

Die Ozonstufe wurde im Hochkonsistenzbereich (HC-Bereich) bei einer Stoffdichte von 32,5 % durchgeführt. Der pH-Wert des ungebleichten Sulfitzellstoffes wurde vor der Reaktion mit Hilfe von H_2SO_4 auf 2,5 eingestellt. Die Bedingungen der Ozonbleichstufe zeigt Tabelle C-2.

Tabelle C-2: Reaktionsbedingungen der Z-Stufe

Stoffdichte [%]	Temperatur [°C]	Bleichdauer [min]	pH-Wert	Ozon-Konzentration [kg/t]
32,5	Raumtemperatur	6,5-7	2,5	5

In der Hochkonsistenzbleiche reagieren deutlich über 95% des eingesetzten Ozons ab /103/. Daher kann man davon ausgehen, dass die eingesetzte Ozonmenge weitgehend der Wirkmenge entspricht.

C.2.1.3 Peressigsäurestufe

Die Stoffdichte der Peressigsäurestufe betrug 15 %. Peressigsäure wurde mit einer Menge von 25 kg/t zugegeben. Die Bleiche erfolgte im sauren Bereich bei einem Anfangs-pH-Wert von 4,5. Nach einer Bleichdauer von 120 min war der pH-Wert auf 4 gesunken. Eine Übersicht über die Reaktionsbedingungen gibt Tabelle C-3. Die Ausbeute betrug über 98 %.

Die verwendete Peressigsäure⁵ hatte einen Peressigsäuregehalt zwischen 38-40 %.

Tabelle C-3: Reaktionsbedingungen der PAA-Stufe

Stoffdichte [%]	Temperatur [°C]	Bleichdauer [min]	PAA-Konzentration [kg/t]
15	73	120	25

C.2.2 Bleichsequenzen

Der ungebleichte Fichtensulfitzellstoff wurde mittels der zwei Bleichsequenzen EOP-PAA-P und EOP-Z-P gebleicht. Hierfür wurde der Ausgangszellstoff im Labor einer EOP-Bleichstufe unterzogen und im Anschluss in zwei Chargen geteilt, die mit Ozon bzw. mit Peressigsäure weiterbehandelt wurden. Die so erhaltenen Zellstoffe wurden wiederum geteilt und je ein Teil einer P-Bleiche unterzogen.

C.2.2.1 EOP-Z-P – Sequenz

Die erste Stufe wurde wie die EOP-Einzelstufe in Abschnitt C.2.1.1 durchgeführt (Tabelle C-1).

Bei der sich anschließenden Ozonstufe wurde im Hochkonsistenzbereich gearbeitet. Der pH-Wert des vorgebleichten Sulfitzellstoffes wurde vor der Reaktion mit Hilfe von H_2SO_4 auf 2,5

⁵ Hersteller: Merck KGaA

eingestellt. Die Bedingungen der Ozonbleichstufe sind in Tabelle C-4 dargestellt. Die Reaktionszeit betrug 4 min und 45 s.

Tabelle C-4: Reaktionsbedingungen der Z-Stufe

Temperatur [°C]	Bleichdauer	pH-Wert	Ozon-Konzentration [kg/t]
Raumtemperatur	4 min 45 s	2,5	5

Als dritte Stufe wurde eine Wasserstoffperoxidstufe durchgeführt. Die Stoffdichte betrug 15 %. Natriumhydroxid wurde mit einer Menge von 5 kg/t und Wasserstoffperoxid mit einer Menge von 10 kg/t zugegeben. Diese Bleiche fand im Alkalischen bei einem Anfangs-pH-Wert von 11 statt. Tabelle C-5 zeigt die Reaktionsbedingungen der letzten Stufe.

Tabelle C-5: Reaktionsbedingungen der Wasserstoffperoxidstufe

Stoffdichte [%]	Temperatur [°C]	Bleichdauer [min]	NaOH-Konzentration [kg/t]	H ₂ O ₂ -Konzentration [kg/t]
15	74	180	5	10

C.2.2.2 EOP-PAA-P – Sequenz

Die erste Stufe der Bleichsequenz wurde analog zur EOP-Einzelstufe wie in Tabelle C-1 durchgeführt.

Bei der zweiten Stufe, der Peressigsäurestufe, wurde mit einer Stoffdichte von 15 % und einer Peressigsäurezugabe von 25 kg/t gearbeitet. Die Bleiche erfolgte im sauren Bereich. Der Anfangs-pH-Wert lag bei ca. 4,6 und der nach einer Reaktionszeit von 120 min bei ca. 4. Die Bleichbedingungen sind in Tabelle C-3 dargestellt. Die Ausbeute dieser Stufe betrug ca. 98 %.

Die Reaktionsbedingungen der dritten Stufe der EOP-PAA-P-Sequenz waren mit denen der Wasserstoffperoxidstufe der EOP-Z-P-Bleichabfolge in Tabelle C-5 identisch.

C.3 Zellstoffcharakterisierung

C.3.1 Kappa-Zahl und Viskosität

Um eine erste Charakterisierung der verschiedenen Bleichstufen bzw. Bleichsequenzen bezüglich Delignifizierung und Kohlenhydratabbau zu erhalten, wurden Kappa-Zahl und Viskosität bestimmt.

Kappa-Zahl

Die Kappa-Zahl ist die erste Messgröße, um den Erfolg des Aufschlusses und der Bleiche zu beurteilen. Sie wird nach DIN 54357 /27/ bestimmt. Zur Ermittlung der Kappa-Zahl wird die Zellstoffprobe mit Kaliumpermanganatlösung versetzt und unter gleichbleibenden Reaktionsbedingungen der Verbrauch dieses Oxidationsmittels gemessen. Unter der Annahme, dass Kaliumpermanganat nur mit dem im Zellstoff vorhandenen Lignin reagiert,

lässt sich mit der Kappa-Zahl eine Aussage über den Grad der Delignifizierung treffen. So ist eine Beurteilung des Aufschlussgrades bzw. der Bleiche möglich.

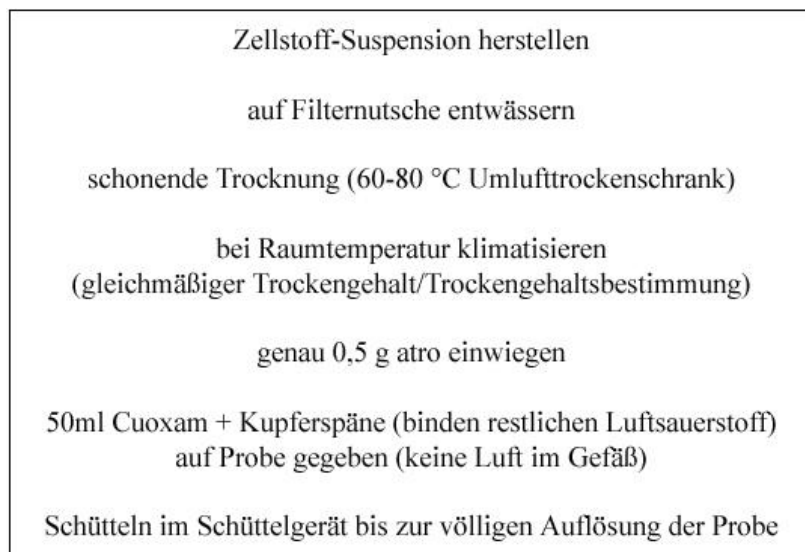
Der Verbrauch von Permanganatlösung ist in Anwesenheit anderer reduzierend wirkender Substanzen nicht direkt dem Ligningehalt zuzuschreiben, da neben Lignin auch weitere Bestandteile des Zellstoffs oxidierbar sind. Jedoch gibt es abhängig vom Rohstoff eine gute Korrelation zwischen Kappa-Zahl und Ligningehalt /14/.

Viskosität

Zur Viskositätsbestimmung wird eine 1 %-ige Lösung von Zellstoff in Cuoxam hergestellt (Abbildung C-1). Die gelöste Zellstoffprobe wird auf 20°C vortemperiert und durch eine auf 20°C temperierte Kapillare abgelassen. Danach wird die Zeit ermittelt, die für eine geeichte Probemenge zum Durchlaufen der Kapillare nötig ist. Diese Zeit t (s) ist der Viskosität η in Centipoise (cP) der Celluloselösung proportional und lässt sich mit dem Viskosimeterfaktor/ Kapillarfaktor f berechnen.

$$(20) \quad \eta = t * f \quad \text{Kapillarfaktor der genutzten Kapillare } f=0,2542$$

Abbildung C-1: Vorschrift zur Herstellung einer in Cuoxam gelösten Zellstoffprobe



C.3.2 Hemicellulosenzusammensetzung

Zur Bestimmung der Hemicellulosenzusammensetzung von Zellstoffen wird das Probenmaterial hydrolysiert und anschließend mit Hilfe einer HPLC (high performance liquid chromatography) unter Nutzung eines LCMS (liquid chromatography mass spectrometer) quantitativ bestimmt.

C.3.2.1 Zellstoff-Probenvorbereitung

Es war nötig, die Zellstoffe vor Hydrolyse bzw. Abschälen von Lignin und Extraktstoffen zu befreien, da diese bei den anschließenden Analysen stören.

C.3.2.1.1 *Schonende Delignifizierung*

Vor der Hydrolyse und der chemischen Abschälung der Proben werden diese schonend delignifiziert. Um die Schädigung der Kohlenhydrate weitestgehend zu verhindern, wurde die Delignifizierung mit Natriumchlorit durchgeführt, das als schonend gegenüber Kohlenhydraten gilt. Hierfür gibt man die Faserstoffe bei 35-40°C für 40 h in eine Natriumchloritlösung. Anschließend wird der Zellstoff gewaschen bis die Oxidationslösung entfernt ist /89/.

C.3.2.1.2 *Extraktion*

In einer Soxhlet-Apparatur werden die Zellstoffproben mit Hilfe des Extraktionsmittels Aceton von ihren Extraktstoffen befreit.

C.3.2.2 *Hydrolyse mit Trifluoressigsäure (TFA)*

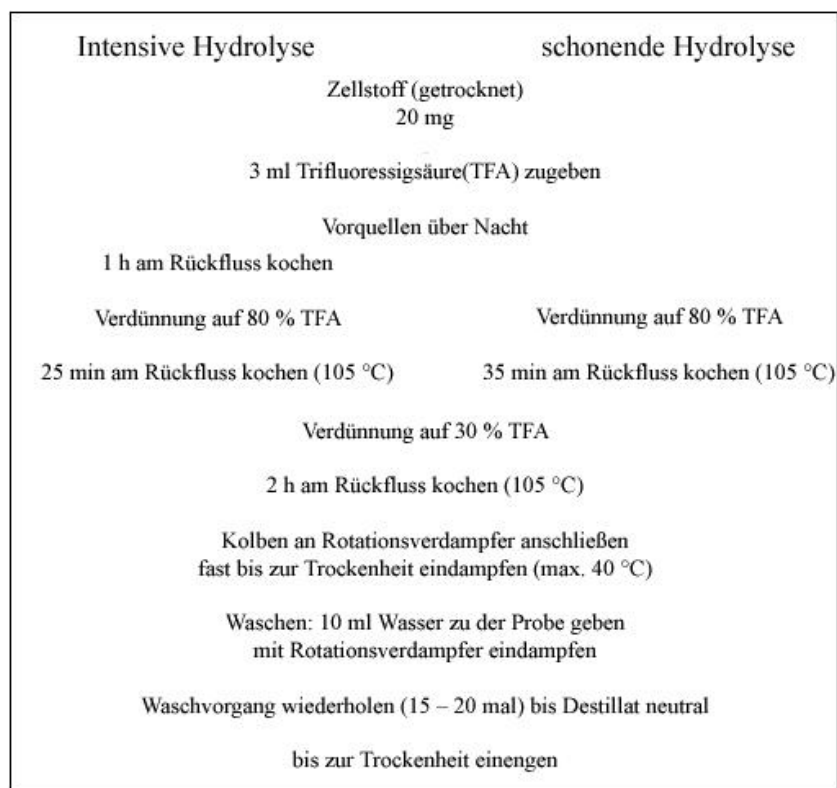
Bei der Hydrolyse mit Trifluoressigsäure (TFA) werden Polysaccharide in Monosaccharide zerlegt /46/. Dies ist zur Bestimmung der einzelnen Kohlenhydratgehalte nötig. Die Hydrolyse mit TFA hat gegenüber der mit Schwefelsäure deutliche Vorteile. Diese sind die kurzen Reaktionszeiten, die drucklose Anwendung und die vollständige Entfernbarekeit der Säure /45/, /46/.

Die Hydrolyse mit verdünnter TFA hat eine schonende Wirkung auf alle Zucker und führt zu einer hohen Ausbeute. Cellulose kann mit diesem Verfahren aber nur teilweise hydrolysiert werden. Wasserfreie Trifluoressigsäure (Totalhydrolyse oder intensive Hydrolyse) ist dagegen ein gutes Lösemittel für Cellulose. Die Schwierigkeit bei der Hydrolyse von Polysacchariden, und besonders von deren Gemischen, liegt in der unterschiedlichen Hydrolysegeschwindigkeit der verschiedenen glykosidischen Bindungen sowie in der unterschiedlichen Säureempfindlichkeit der entstehenden Monosaccharide. Hemicellulosen sind leichter zu hydrolysieren, wobei Glucomannan relativ stabil ist. In /45/ und /46/ wird die Empfindlichkeit von Xylose und Arabinose gegenüber Säuren deutlich.

Die Hydrolyse wurde nach einer modifizierten Methode durchgeführt, die auf den Arbeitsvorschriften von Bachner /9/ (S. 43f.) und Fengel et al. 1978 /46/ aufbaut. Aufgrund der Faserstoffeigenschaften sind die Zugabemenge an TFA und die Reaktionszeiten der milden Hydrolyse leicht verändert worden. Der Kochprozess bei 80 %-iger Lösung wurde nicht in 25 min sondern in 35 min durchgeführt, da die Proben sonst zu stark flockten und der Verlust zu hoch war. Mit der modifizierten Arbeitsvorschrift der schonenden Hydrolyse sollte eine gute Überführung der Kohlenhydrate in Monosaccharide gewährleistet, der saure Abbau der Monosaccharide jedoch verhindert werden. Neben der schonenden kann auch die Totalhydrolyse Verwendung finden. Diese Methode dient zur Bestimmung von Glucose und

Mannose. Xylose wird dabei bereits zu Furfural umgebaut. Die Kochung erfolgt unter Rückfluss in drei Stufen, wobei zuerst mit unverdünnter TFA gekocht wird. Abbildung C-2 zeigt die modifizierten Arbeitsvorschriften zur Hydrolyse mit TFA.

Abbildung C-2: Schema der modifizierten Arbeitsvorschrift der Hydrolyse



Zu Beginn der Untersuchungen wurde eine Testreihe zur Bestimmung der durchzuführenden Hydrolysen angesetzt. Es wurden Zellstoffproben sowohl der milden als auch der intensiven Hydrolyse unterzogen. Durch die anschließende Zuckeranalyse (HPLC-LCMS, siehe Abschnitt C.3.2.3) zeigte sich, dass in den Proben noch Disaccharide, bestehend aus Hexosen, vorliegen. Die nachfolgende Untersuchung der Proben aus milder und intensiver Hydrolyse zeigte jedoch kaum einen Unterschied zwischen den Mannosegehalten. Dies lässt den Schluss zu, dass hauptsächlich Glucose unvollständig hydrolysiert wird. Der Xylosegehalt ist bei den Proben der Totalhydrolyse geringer. Die Zerstörung dieser Pentose wird auch durch die stark gelbliche Verfärbung der Proben sichtbar. Der Arabinosegehalt verringert sich ebenfalls durch die intensive Hydrolyse (Tabelle C-6).

Aufgrund der guten Ergebnisse, die sich durch die schonende Hydrolyse hinsichtlich der Hemicellulosenausbeute realisieren lassen und der Tatsache, dass Glucose nicht im Mittelpunkt der Auswertung stand, wurde bei den zu untersuchenden Proben die milde Hydrolyse durchgeführt.

Tabelle C-6: Werte der Testreihe

	Hydrolyseart	Mannose [%]	Xylose[%]	Arabinose
1	Schonende	6,3	3,9	Spuren
	Totale	6,2	3,5	
2	Schonende	6,0	3,4	Spuren
	Totale	6,1	3,2	

Zur Hydrolyse wurde eine Trifluoressigsäure⁶ mit einem Wassergehalt von weniger als 0,1 % verwendet.

C.3.2.3 Bestimmung der Hemicellulosenzusammensetzung mittels HPLC-LCMS

Im Anschluss an die Hydrolyse wurde die prozentuale Hemicellulosenzusammensetzung mit Hilfe einer HPLC unter Nutzung eines LCMS als Detektor quantitativ bestimmt.

Zur Messung durch HPLC wurde die hydrolysierte, getrocknete Probe in 2 ml deionisiertem Wasser aufgenommen und durch einen 45 µm Celluloseacetatfilter⁷ gegeben. Zuerst wurde die Probe über eine Vorsäule geleitet, um Verunreinigungen zu entfernen. Als Trennsäule wurde eine ReproGel-Pb-Säule verwendet. Die „getrennten“ Proben wurden nun durch ein LCMS detektiert. Dabei werden Hexosen und Pentosen unterschieden und in getrennten Kanälen dargestellt. Die Identifizierung der verschiedenen Einzelzucker über die Retentionszeit und die Konzentrationsbestimmung der jeweiligen Bestandteile erfolgt über Standardzucker (analyserene Zucker), deren Konzentrationen bekannt sind. So lässt sich durch Peakflächenvergleiche mit den Standardzuckern die quantitative Hemicellulosenzusammensetzung der Probe ermitteln.

Die Schwankungsbreiten der Hemicellulosenanteile unterscheiden sich bezüglich der verschiedenen Monosaccharide. Sie sind abhängig von der ausgegeben Peakflächengröße und somit von der Probenverdünnung. Die Standardabweichungen der Einzelzucker sind in Tabelle C-7 angegeben⁸.

Tabelle C-7: Standardabweichung der Monosaccharide bei der Bestimmung der Hemicellulosenzusammensetzung

	Standardabweichung/ Schwankungsbreite
Glucose	2,06 %
Mannose	0,060 %
Xylose	0,033 %
Arabinose	0,0003 %
Galactose	0,019 %

⁶ Merck KGaA - Trifluoressigsäure für Spektroskopie

⁷ Hersteller: Sartorius

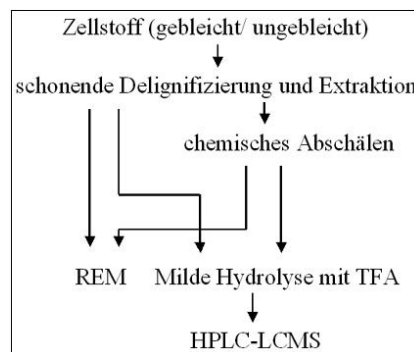
⁸ verwendete Verdünnung: trockene Probe in 2 ml deionisiertem Wasser

C.3.3 Verteilung der Hemicellulosenzusammensetzung über den Faserquerschnitt

Die Hemicellulosenverteilung über den Querschnitt der Faser wird über mehrere Einzelschritte bestimmt. Zuerst werden die Zellstoffproben schonend delignifiziert (vgl. Abschnitt C.3.2.1.1) und von ihren Extraktstoffen befreit (vgl. Abschnitt C.3.2.1.2). Danach werden sie hydrolysiert (vgl. Abschnitt C.3.2.2), um im Anschluss ihre Hemicellulosenzusammensetzung zu bestimmen (vgl. Abschnitt C.3.2.3).

Um zu bestimmen, wie die Hemicellulosenzusammensetzungen über den Faserquerschnitt verteilt sind, wird der Zellstoff chemisch abgeschält (vgl. Abschnitt C.3.3.1). Die abgeschälte Faser wird dann ebenfalls den einzelnen Arbeitsschritten (Abbildung C-3) unterzogen. Gleichzeitig erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskopie die Charakterisierung der Faseroberfläche bzw. der erreichten Zellwandschicht (vgl. Abschnitt C.3.4).

Abbildung C-3: Arbeitsweise bei der Bestimmung der Hemicellulosenverteilung über die Faserwand



Durch die parallele Bestimmung der Hemicellulosenzusammensetzungen der verschiedenen Abschälgrade und die Untersuchung mittels REM lässt sich die Verteilung der Hemicellulosen über die Faserwand bestimmen (vgl. Abschnitt B.6). Hierfür wurden die Hemicellulosegehalte der einzelnen Schichten durch Differenzieren der Hemicellulosegehalte der abgeschälten Fasern und Faserrückstände bestimmt.

C.3.3.1 Chemisches Abschälen

In dieser Arbeit wurde nach der Vorschrift von Bachner (/9/ (S. 40), /10/) gearbeitet, wobei Toluol anstelle von Benzol verwendet wurde. Außerdem erfolgte jeweils nur eine Acetylierungsstufe mit unterschiedlichen Acetylierungszeiten. Treimanis /135/ stellte 1996 fest, dass bei sehr dünnen Fasern nach der zweiten Veresterung die Zerstörung der Faserwände beobachtet werden kann, weshalb diese nie mehr als zweimal acetyliert werden sollten. Abbildung C-4 zeigt die modifizierte Arbeitsvorschrift. Der abgeschälte Anteil wird in Masseprozent angegeben.

Abbildung C-4: Modifizierte Arbeitsvorschrift zum chemischen Abschälen

0,5 g Zellstoff
im Trockenschrank (60 °C) über P ₂ O ₅ trocknen
im Erlenmeyer-Schliffkolben mit
ca. 20-25 ml wasserfreier Acetylierungsflüssigkeit übergießen
o Acetylierungsflüssigkeit: Toluol 765 ml
Essigsäureanhydrid 180 ml
konz. Schwefelsäure 3 ml
verschlossenen Schliffkolben vorgegebene Zeit
bei 40 ± 0,5 °C Thermostatisieren
Probe über eine Fritte (G2 oder G3) geben
mit vergälltem Ethanol waschen (35 ml)
mit heißem Wasser bis zur Neutralität waschen
neutralen Stoff mit Ethanol nachwaschen
Probe im Trockenschrank (60 °C) über P ₂ O ₅ trocknen
danach 48 h mit Methylenchlorid extrahieren
Probe auswiegen
Extrakt trocknen und auswiegen
weitere Analysen

C.3.4 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die morphologische Charakterisierung der Faseroberfläche bzw. der freigelegten Zellwandschichten kann durch die Untersuchung mittels Rasterelektronenmikroskopie erfolgen. Der Identifizierung der vorliegenden Faserwandschicht liegt das Modell der Faser in Kapitel B.2 (Abbildung B-9) zugrunde. Die Bestimmung erfolgt anhand der Lage der Mikrofibrillen.

Durch bestehende Unterschiede in der Faserstruktur, wie Größe und Dicke der Fasern, Vorhandensein geschädigter Fasern und natürliche Diskontinuitäten in der Zellwand ist die Zuordnung genau einer Position der Zellwand aller Fasern nicht möglich. Deshalb werden die Proben lediglich der dominierenden Zellwandschicht zugeordnet /107/.

Die rasterelektronenmikroskopischen Zellstoffuntersuchungen wurden an einem Rasterelektronenmikroskop vom Typ JEOL T330 A am Institut für Forstnutzung und Forsttechnik der TU Dresden durchgeführt. Es wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 15 keV und einer 7.500- bzw. 15.000-fachen Vergrößerung gearbeitet.

Die Interpretation der aufgenommenen REM-Bilder entstand in Zusammenarbeit und mit freundlicher Unterstützung durch Herrn Diplomforstingenieur Ernst Bäucker.

C.4 Bestimmung der Molmassenverteilung

Da Zellstoffe mit gleichem Polymerisationsgrad (DP) durchaus unterschiedliche Eigenschaften besitzen können, ist die Molmassenverteilung für die Charakterisierung der Zellstoffe hinsichtlich ihrer Weiterverarbeitung ein guter Anhaltspunkt.

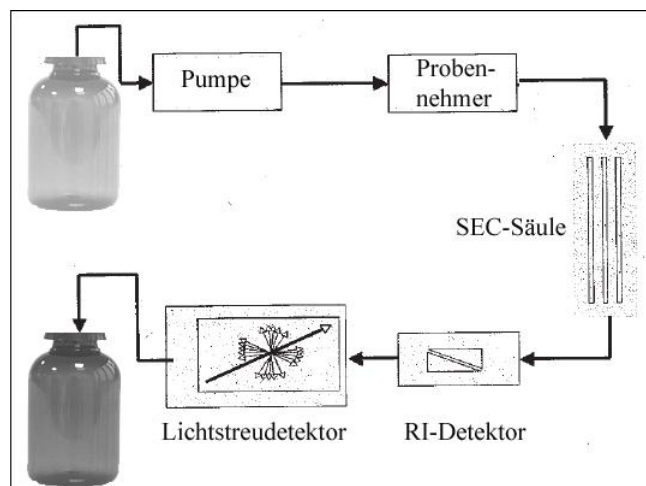
Vor der Untersuchung wird die Cellulose einer Derivatisierung unterzogen, da sie in ihrer ursprünglichen Form kaum löslich ist. Als Derivatisierung wurde eine Nitrierung durchgeführt, da sie strukturerhaltend ist und sich bei Zellstoffen mit hohem Molekulargewicht als günstig erweist. Die Nitrierung erzeugt Cellulosetrinitrat und wird nach dem Prinzip von Philipp und Liu [117] durchgeführt.

Die Bestimmung der Molmassenverteilung wurde mit einer Size-Exclusion-Chromatography (SEC) durchgeführt. Der Aufbau ist aus Abbildung C-5 ersichtlich.

Als Eluent dient Tetrahydrofuran (THF), das vor jedem Gebrauch über KOH destilliert und entlüftet wird. Das Säulensystem besteht aus einer Vorsäule und zwei Hauptsäulen, die die Proben nach Porengröße trennen.

Zur Detektierung werden ein Massendetektor (RI-Detektor-Optilap-DSP-Interferometric Refractometer) und ein Lichtstreuendetektor (Dawn-DSP-F-Laser Photometer) verwendet, wobei der Lichtstreuendetektor die Knäuelgröße bestimmt.

Abbildung C-5: Schema zur Messung der Molmassenverteilung



Zur Herstellung der Injektionslösung werden die in Cellulosenitrate überführten Zellstoffproben in THF (5 mg Probe in 5 ml THF) unter zweistündigem Schütteln gelöst. Anschließend werden die gelösten Proben mittels einer Spritze in die 200 µl-Probenschleife des Dosierventils injiziert. Der Durchfluss der Pumpe beträgt 0,8 ml/min.

Die Auswertung der Diagramme erfolgt über die von den Detektoren aufgenommenen Signale, wobei die gewichtsmäßige Molmassenverteilung (M_w) gemessen wird. Das Zahlenmittel (M_n) der Molmasse wird anschließend durch das Programm kalkuliert.

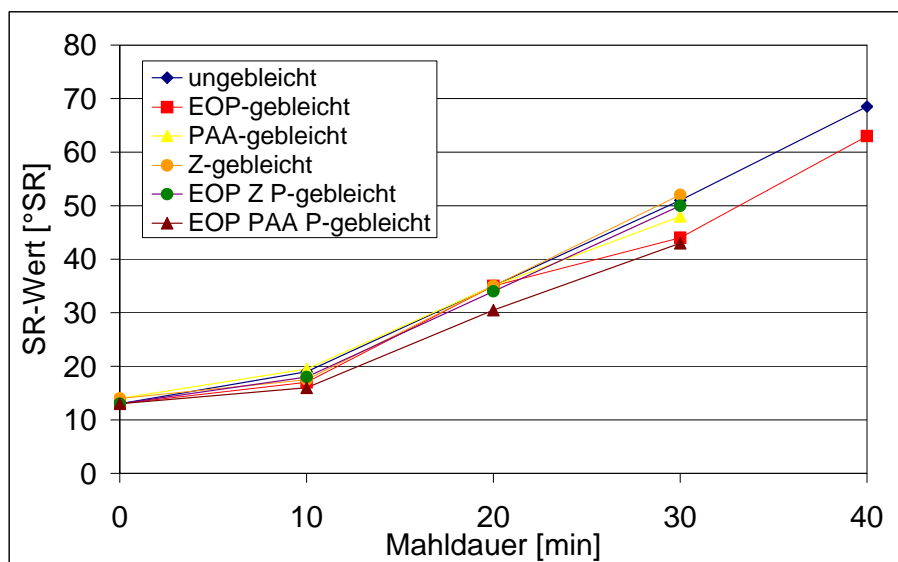
Die Bestimmung der Molmassenverteilung wurde mit freundlicher Unterstützung von Frau Dipl.-Ing. (FH) Ingeborg Schmidt durchgeführt.

C.5 Laborblattbildung

C.5.1 Mahlung

Mahlung führt zu einem mechanischen Abbau der Cellulosefaser und zu Strukturveränderung. Dabei entstehen neue Oberflächen durch äußere und innere Fibrillierung. Zellstofffasern werden geschnitten, gerissen, gequetscht oder Faserstücke und Fibrillen lösen sich von der Faseroberfläche. Es werden primäre und sekundäre Effekte der Mahlung unterschieden. Zu den primären Effekten zählen äußere Fibrillierung (äußere Faserschichten werden größtenteils entfernt), innere Fibrillierung (innere Faserbindungen werden gebrochen und es kommt zu innerer Schichtentrennung), Faserlängenkürzung, Feinstoffentstehung, Strukturveränderungen und die Ablösung von chemischen Komponenten. Bei der äußeren Fibrillierung werden neue Faseroberflächen freigelegt und so die Möglichkeit für neue Bindungen bei der Trocknung geschaffen. Durch die innere Fibrillierung ist die Faser flexibler, da sich Struktur und Wasseraufnahme der Faser verändern. Als sekundäre Effekte werden alle anderen Effekte und Eigenschaftsveränderungen zusammengefasst, die während der Mahlung stattfinden /37/ (S. 47ff.).

Abbildung C-6: Mahlkurven des ungebleichten und der gebleichten Sulfitzellstoffe



Die Mahlung wurde mit einer Jokro-Mühle nach DIN 54360 /28/ durchgeführt. Um die Papiereigenschaften des ungebleichten Zellstoffes und die der verschieden gebleichten Zellstoffe zu vergleichen, war es nötig, die Zellstoffe hinsichtlich verschiedener Mahlpunkte zu untersuchen. Die Mahlzeiten wurden nach /28/ auf 10, 20 und 30 min festgesetzt. Der ungebleichte und der EOP-gebleichte Zellstoff wurden zusätzlich 40 min gemahlen.

Anschließend wurde der Mahlgrad nach Schopper-Riegler (DIN EN ISO 5267-1 /34/) bestimmt. Sulfitzellstoffe haben eine geringere Mahlresistenz als Sulfatzellstoffe. Außerdem verläuft die Entwicklung des Mahlgrades nahezu linear in Abhängigkeit von der Mahldauer /9/ (S. 111). Dies konnte auch bei dem in dieser Arbeit verwendeten Zellstoff beobachtet werden (Abbildung C-6). In Tabelle C-8 sind die Schopper-Riegler (SR)-Werte des ungebleichten, der einstufig und der endgebleichten Zellstoffe in Bezug auf die Mahldauer dargestellt.

Tabelle C-8: SR-Werte des ungebleichten und der gebleichten Zellstoffe

Mahldauer [min]	0	10	20	30	40
	Schopper-Riegler [°SR]				
ungebleichter Zellstoff	13	19	35	51	68,5
EOP	13	17	35	44	63
PAA	14	19,5	35	48	
Z	14	17,5	35	52	
EOP PAA P	13	16	30,5	43	
EOPZ P	13	18	34	50	

C.5.2 Blattbildung

Im Anschluss an die Mahlung wurden von jedem der Mahlpunkte Probeblätter nach DIN EN ISO 5269-2 /35/ gebildet.

C.6 Prüfung der Papiereigenschaften

Von den gebildeten Laborblättern wurden Papiereigenschaften bestimmt. Die tatsächlich ermittelten Werte wurden zur besseren Vergleichbarkeit auf einen Mahlgrad von 30°SR interpoliert.

C.6.1 Probenvorbereitung

Vor der Ausprüfung müssen die Proben nach DIN EN 20 187 /29/ klimatisiert werden, da ihre Materialeigenschaften durch eine Veränderung des Feuchtigkeitsgehaltes beeinflusst werden können⁹.

C.6.2 Dimensionseigenschaften

Die Dimensionseigenschaften beeinflussen fast alle übrigen Stoffeigenschaften (Tabelle C-9). Zu ihnen zählen die flächenbezogene Masse, die Einzelblattdicke und die scheinbare Blattdichte.

Tabelle C-9: Einfluss der Dimensionseigenschaften auf weitere Papiereigenschaften

	Festigkeiten	sorptive Eigenschaften	optische Eigenschaften	Verarbeitungs- eigenschaften
flächenbezogene Masse	+			+
Einzelblattdicke	+			+
scheinbare Blattdichte	+	+	+	+

⁹ Die Klimatisierung erfolgt bei Normalklima: Temperatur: 23±1°C, relative Luftfeuchte: 50±2%.

C.6.2.1 Bestimmung der flächenbezogenen Masse

Die flächenbezogene Masse wurde unter Normalklima nach DIN EN ISO 536 /31/ bestimmt und berechnet. Abweichend von der Norm wurde aufgrund der Probenkapazität und der Benötigung der Einzelwerte für die optischen und mechanischen Eigenschaften jedes Probeblatt einzeln ausgewogen. Eine steigende flächenbezogene Masse zieht in der Regel eine Festigkeitssteigerung nach sich.

C.6.2.2 Einzelblattdicke und scheinbare Blattdichte

Die Einzelblattdicke und die scheinbare Blattdichte wurde nach DIN EN ISO 534 /30/ bestimmt. Dabei wurden 20 Messungen pro Probeblatt vorgenommen. Die scheinbare Blattdichte wurde aus der flächenbezogenen Masse und der mittleren Einzelblattdicke bestimmt. Dicke und Dichte haben unmittelbaren Einfluss auf die Kompressibilität, die Steifigkeit, die Porosität und die sorptiven Eigenschaften.

C.6.3 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften wurden mit Hilfe des Datacolor Elrepho gemessen. Zu den untersuchten optischen Eigenschaften zählen Weißgrad, Opazität und Transparenz. Die Messungen wurden am einzelnen Blatt, über Stapel und über einer vollkommen schwarzen Unterlage gemacht.

Der Reflexionsfaktor R_{457} , der bei der Schwerpunktwellenlänge von 457 nm gemessen wird, wird als Weißgrad bezeichnet. Er wird nach DIN 53145-1 /24/ bestimmt. Die Opazität ist ein Maß für die Lichtundurchlässigkeit von Papieren im sichtbaren Bereich. Sie ergibt sich aus dem Verhältnis des Reflexionsfaktors R_0 (Reflexionsfaktor eines Probeblattes auf vollkommen schwarzer Unterlage) zum Reflexionsfaktor R_∞ (Reflexionsfaktor des gleichen Probeblattes über Stapel) und wird nach DIN 53146 /25/ ermittelt. Die Transparenz ist ein Maß für die Lichtdurchlässigkeit eines Papiers. Sie wird nach DIN 53147 /26/ bestimmt.

C.6.4 Festigkeitseigenschaften

Festigkeitseigenschaften sind hinsichtlich Weiterverarbeitung, Qualität von Produkten und für spezielle Einsatzgebiete des Endproduktes maßgeblich von Bedeutung. Zu den untersuchten Festigkeitseigenschaften gehören Zugfestigkeit, Reißlänge, Bruchkraft, Bruchspannung, Bruchdehnung, Weiterreißarbeit und Berstfestigkeit. Abweichend von den Normen wurden die Laborblätter nicht in Längs- und Querrichtung geprüft.

C.6.4.1 Bruchkraft, Zugfestigkeit, Reißlänge und Elastizitätsmodul

Bruchkraft, Zugfestigkeit, Reißlänge und Elastizitätsmodul (E-Modul) wurden mit dem L&W Tensile Tester (Lorentzen & Wettre) nach DIN EN ISO 1924-2 /32/ gemessen und bestimmt.

Unter Bruchkraft versteht man die beim Zugversuch gemessene Kraft im Augenblick des Bruches der Probe. Bei der Zugfestigkeit wird die Bruchkraft auf eine Querschnittsfläche des geprüften Werkstoffes von 1 mm^2 bezogen. Die Reißlänge gibt die Länge an, bei der ein Streifen Papier von beliebiger aber gleicher Breite, durch die infolge seiner Masse am Aufhängepunkt wirkende Gewichtskraft, abreißt /13/ (S. 35ff.). Das E-Modul ist das Verhältnis der Dehnkraft je Flächeneinheit zur Dehnung je Längeneinheit /32/. Abhängig von der Probeblattanzahl wurden je Zellstoff fünf bis neun Prüfungen durchgeführt.

C.6.4.2 Weiterreißarbeit nach Brecht-Imset

Die Weiterreißarbeit ist die Arbeit, die man nach dem Einriss zum Weiterreißen der Probe aufwenden muss. Sie wird nach DIN 53 115 /23/ bestimmt. Pro Zellstoff wurden fünf bis neun Proben geprüft.

C.6.4.3 Berstfestigkeit nach Mullen

Die Berstfestigkeit wird nach DIN EN ISO 2758 /33/ bestimmt. Hierbei sind Zugspannungen durch die senkrecht zur Papieroberfläche gerichtete Kraft zweiachsig wirksam. Die Probe wird kreisförmig über eine elastische Membran eingespannt. Die Membran wird dann so lange mittels hydraulischer Flüssigkeit aufgewölbt, bis die Probe birst. Der höchste aufgewendete hydraulische Druck ist die Berstfestigkeit. Es wurden je Zellstoff fünf bis neun Proben untersucht.

D. Ergebnisse und Diskussion

D.1 Einstufiger Bleichversuch

In diesem Kapitel wird der Einfluss der drei verschiedenen Bleichverfahren (EOP-Peroxidverstärkte Sauerstoffstufe, Ozonstufe, Peressigsäurestufe) auf Ligninabbau, Faserstruktur, Hemicellulosezusammensetzung und -verteilung sowie optische und physikalische Eigenschaften diskutiert.

D.1.1 Ligninabbau und Viskositätsveränderung der einstufig-teilgebleichten Zellstoffe

Bei der Bleiche wurde der Chemikalieneinsatz so gewählt, dass ein vergleichbarer Delignifizierungsgrad erreicht wurde. Tabelle D-1 gibt eine Übersicht über die durch die Bleichen hervorgerufenen Veränderungen bezüglich Kappa-Zahl und Viskosität.

Der eingesetzte ungebleichte Sulfitzellstoff zeigt ein für Papierzellstoff typisches hohes Viskositätsniveau.

Tabelle D-1: Kappa-Zahl und Viskosität: ungebleichte und teilgebleichte Proben

	Kappa Zahl	Viskosität [mPas]
ungebleichter Fichtensulfitzellstoff	14,8	125
EOP-gebleichter Zellstoff	7,5	112
ozongebleichter Zellstoff	7,9	87
peressigsäuregebleichter Zellstoff	8,2	95

Durch den Einsatz der verschiedenen Bleichmittel waren Viskositätsverluste bei allen drei Stufen zu beobachten. Bei den beiden sauren Stufen war dieser Viskositätsabbau stärker als bei der peroxidverstärkten Sauerstoffstufe. Die Ozonbleiche verursachte den größten Viskositätsverlust.

D.1.2 Strukturbestimmung der Faseroberfläche

Um nähere Angaben über den Angriff der Bleichchemikalien auf die Faseroberfläche und die Faserwand zu erhalten, wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Der Bestimmung der Zellwandschicht liegt das Modell des Schichtaufbaus der Zellwand (Abbildung B-9, S. 10) zugrunde.

Ungebleichter Sulfitzellstoff

Bei der Untersuchung des ungebleichten Zellstoffes zeigte sich, dass die Faseroberfläche sowohl aus Primärwand als auch aus Teilen der ersten Sekundärwand (S1) besteht. Beim Sulfitaufschluss greifen die Kochchemikalien von der Mittellamelle her an. Dies zeigt sich auch bei diesem Fichtensulfitzellstoff, da Teile der Primärwand während des Kochprozesses bereits entfernt worden sind. Abbildung D-1 zeigt Strukturen der Primärwand, die durch

gekreuzte Mikrofibrillen erkennbar sind. Die Sekundärwand S1 ist in Abbildung D-2 sichtbar. Hier ist die Ausrichtung der Mikrofibrillen annähernd vertikal zur Faserrichtung. Die Fibrillen sind als dünne Linien erkennbar. Die Strukturen, die parallel zur Faserrichtung verlaufen, resultieren aus dem Trocknungsprozess. Es handelt sich hierbei um Trocknungslinien.

Abbildung D-1: Faseroberfläche des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes ($\kappa = 14,8$)/ Primärwand

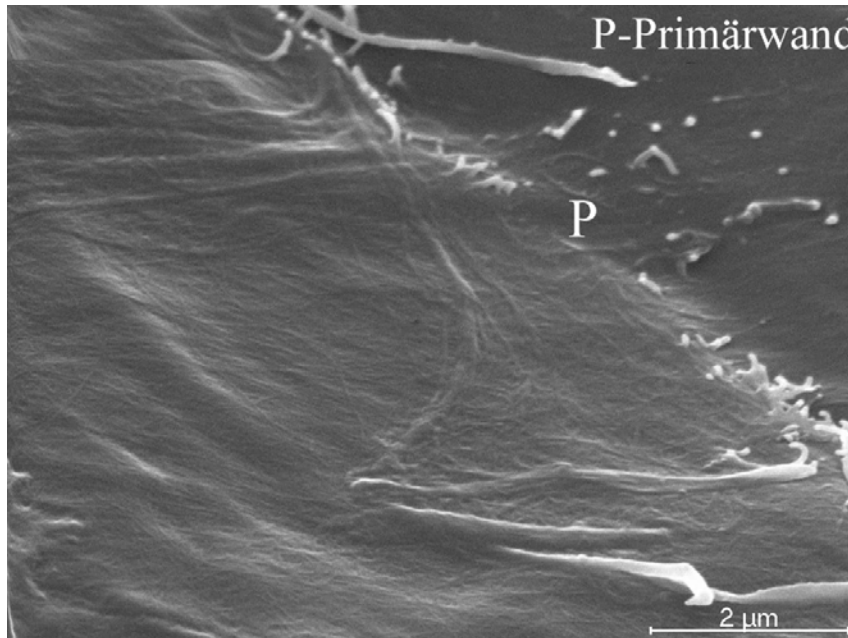
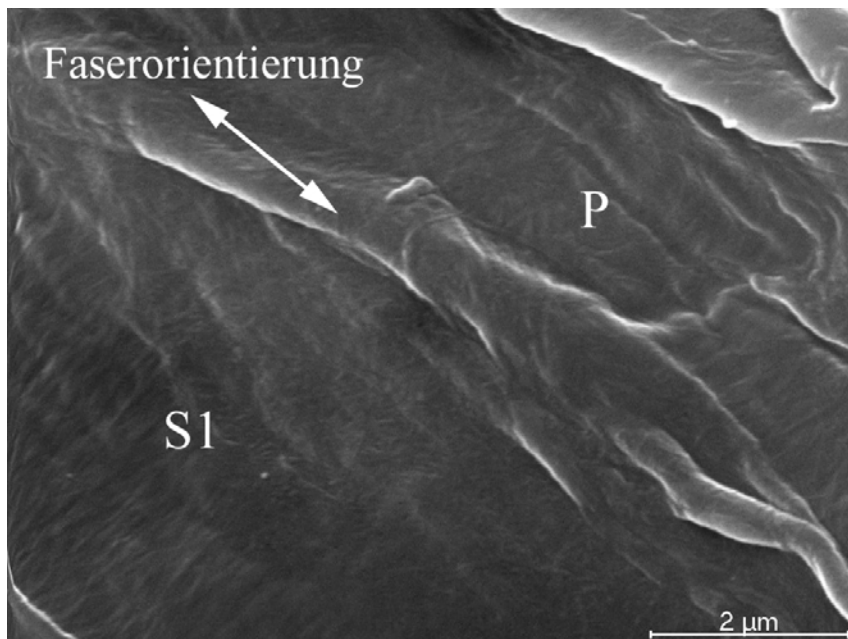


Abbildung D-2: Faseroberfläche des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes ($\kappa = 14,8$)/ S1-Wand



EOP-gebleichter Sulfitzellstoff

Untersuchungen des EOP-gebleichten Zellstoffes mittels der Rasterelektronenmikroskopie zeigten keine Strukturveränderungen der Primärwand und der Sekundärwand S1 im Vergleich zum ungebleichten Zellstoff (Abbildung D-3).

Diese Beobachtungen lassen den Schluss zu, dass die Bleichchemikalien dieser Bleichstufe die Faseroberfläche kaum oder gar nicht verändern.

Abbildung D-3: Faseroberfläche des EOP gebleichten Zellstoffes ($\kappa = 7,5$)/ Primärwand

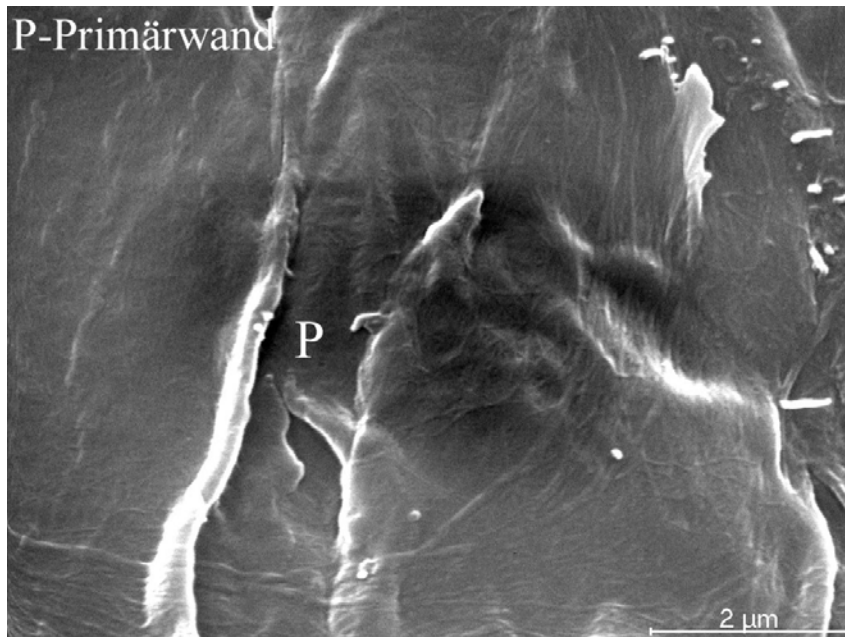
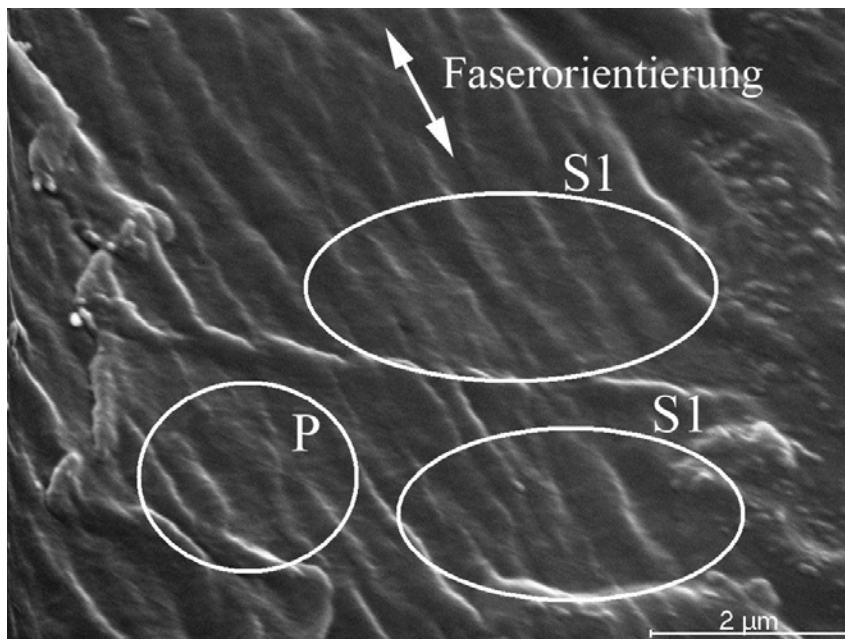


Abbildung D-4: Faseroberfläche des Ozon-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 7,9$)/ S1-Wand



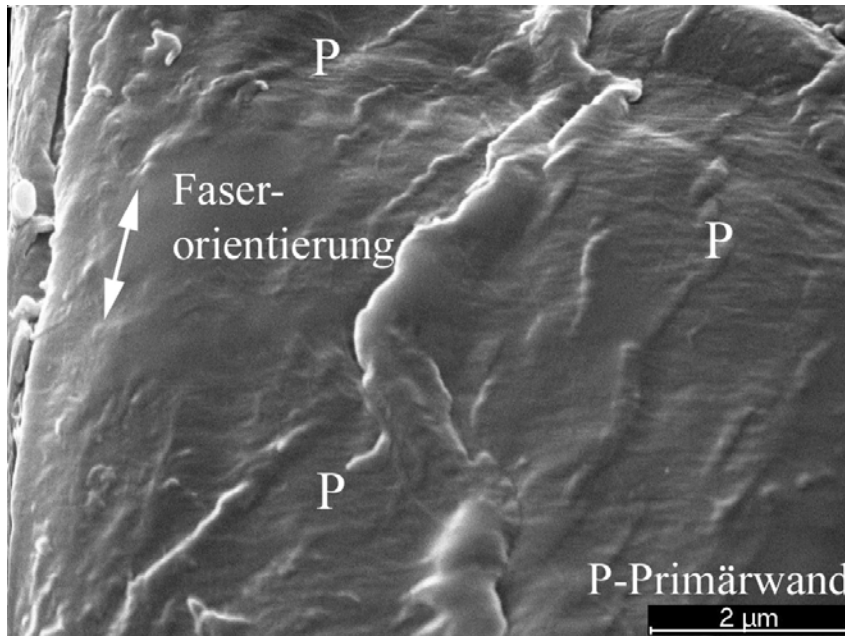
Ozongebleichter Sulfitzellstoff

Die Oberfläche des Ozon-gebleichten Zellstoffes zeigt nur noch Fragmente der Primärwand. Das bedeutet, dass große Teile der noch vorhandenen Primärwand durch den intensiven chemischen Angriff während der Z-Stufe entfernt wurden (Abbildung D-4).

Peressigsäuregebleichter Sulfitzellstoff

Die Faseroberfläche des Peressigsäuregebleichten Zellstoffes besteht aus Teilen der Primärwand und Teilen der Sekundärwand 1. Es konnte kein weiterer Zellwandabbau an der Faseroberfläche beobachtet werden (Abbildung D-5).

Abbildung D-5: Faseroberfläche des PAA-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 8,2$)/ Primärwand



D.1.3 Hemicellulosenzusammensetzung

Das Hauptaugenmerk dieser Arbeit liegt in der Bestimmung der Hemicellulosen. Die Ergebnisse des Hemicellulosegehaltes nach den unterschiedlichen Bleichstufen sind in Tabelle D-2 zusammengefasst.

Tabelle D-2: Hemicellulosenzusammensetzung: ungebleichte und teilgebleichte Proben

	Mannose	Xylose	Arabinose
Ungebleichter FiSi	6,41 %	3,83 %	0,01 %
EOP	5,85 %	3,56 %	0,02 %
Z	6,02 %	3,42 %	0,00 %
PAA	6,49 %	3,65 %	0,03 %

Ungebleichter Fichtensulfitzellstoff

Wie für einen Fichtensulfitzellstoff zu erwarten, werden eine Reihe Hemicellulosen wie Mannose und Xylose und sogar Spuren von Arabinose nachgewiesen. Der höhere Mannangehalt in Fichtenholz und das empfindlichere Verhalten von Xylan gegenüber der sauren Hydrolyse im Sulfitprozess erklären gleichermaßen den höheren Mannosegehalt im Fichtensulfitzellstoff.

EOP-gebleichter Sulfitzellstoff

Beim EOP-gebleichten Zellstoff werden Hemicellulosenverluste, besonders bei Mannose, beobachtet. Der Mannosegehalt sinkt während der EOP-Bleiche in stärkerem Maße als bei den anderen Bleichstufen. Der Xylosegehalt fällt dagegen nur in geringerem Maß von 3,83 % auf 3,56 %.

Der geringe Abbau von Xylan ist auf die Resistenz gegenüber dem alkalischen Milieu zurückzuführen. Diese Stabilität beruht auf der Struktur der reduzierenden Endgruppen der Xylanmoleküle (vgl. Kapitel B.1.2).

Ozongeblicher Sulfitzellstoff

Während der Ozonbleiche sinken der Mannose- und der Xylosegehalt ab. Der ozongeblichte Zellstoff weist im Vergleich mit den anderen Bleichstufen den niedrigsten Xylosegehalt auf. Dieses Ergebnis verdeutlicht die geringe Stabilität von Xylan im sauren Milieu.

Der Arabinosegehalt lag nach der Ozonbleiche unterhalb der Nachweisgrenze.

Peressigsäuregebleichter Sulfitzellstoff

Die PAA-Bleichstufe verursachte die geringsten Veränderungen hinsichtlich der Hemicellulosenzusammensetzung. Der Gehalt an Mannose war annähernd der gleiche wie der im ungebleichten Fichtensulfitzellstoff. Auch der Xylosegehalt verändert sich im Vergleich zu den anderen Bleichen kaum. Diese Ergebnisse bestätigen das schonende Verhalten der Peressigsäurebleiche gegenüber den Hemicellulosen.

D.1.4 Hemicellulosenverteilung über den Querschnitt der Faserwand

Auf die physikalischen Eigenschaften von Papier haben in erster Linie die Hemicellulosen der äußeren Faserwandschichten einen Einfluss (vgl. Kapitel B.7). Deshalb sind die innersten Schichten nicht Gegenstand der Betrachtungen dieser Arbeit. Die teilgebleichten Proben wurden bis max. 23 % abgeschält.

D.1.4.1 Zuordnung der Zellwandschichten der abgeschälten Zellstoffe

Zur Identifizierung der Faserwandschichten im Anschluss an das chemische Abschälen wurde die Oberflächenstruktur der abgeschälten Proben rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Diese Untersuchung lässt zusammen mit der dazugehörigen Hemicellulosenverteilung einen Rückschluss auf den Angriff der Bleichchemikalien auf die Faserwand und deren Zusammensetzung zu.

Einige der REM-Bilder der unterschiedlichen Abschälgrade des ungebleichten Zellstoffes sollen hier zur Erläuterung diskutiert werden. Bereits nach einer Entfernung von 0,9 % der Faser ist nur noch die S1-Wand zu erkennen (Abbildung D-6).

Abbildung D-6: Oberfläche der abgeschälten Probe des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes: 0,9 % abgeschält

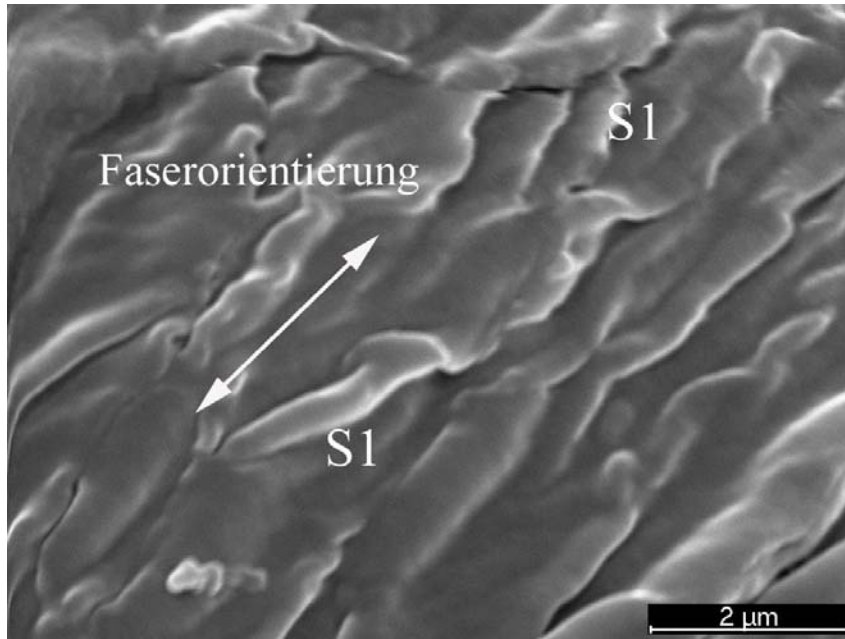


Abbildung D-7: Oberfläche der abgeschälten Probe des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes: 7,8 % abgeschält

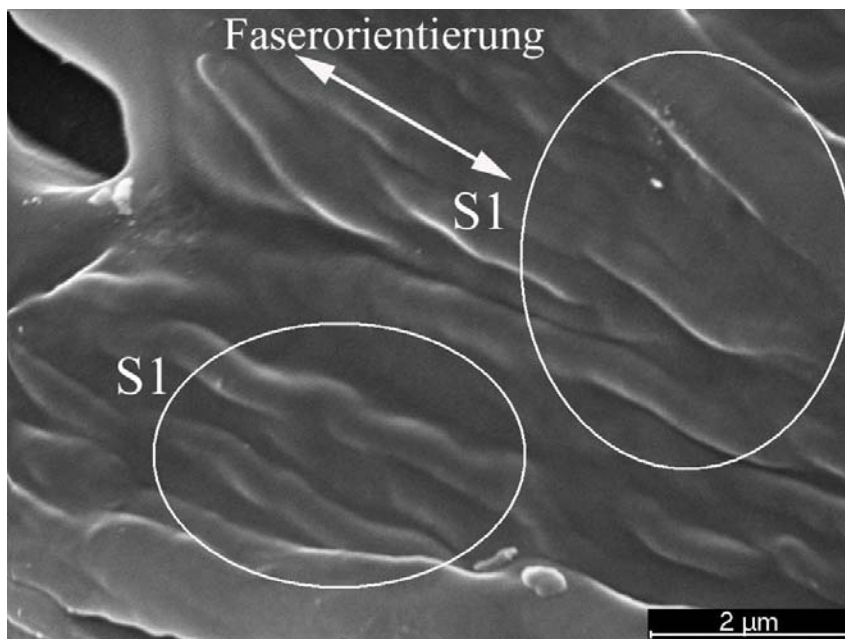
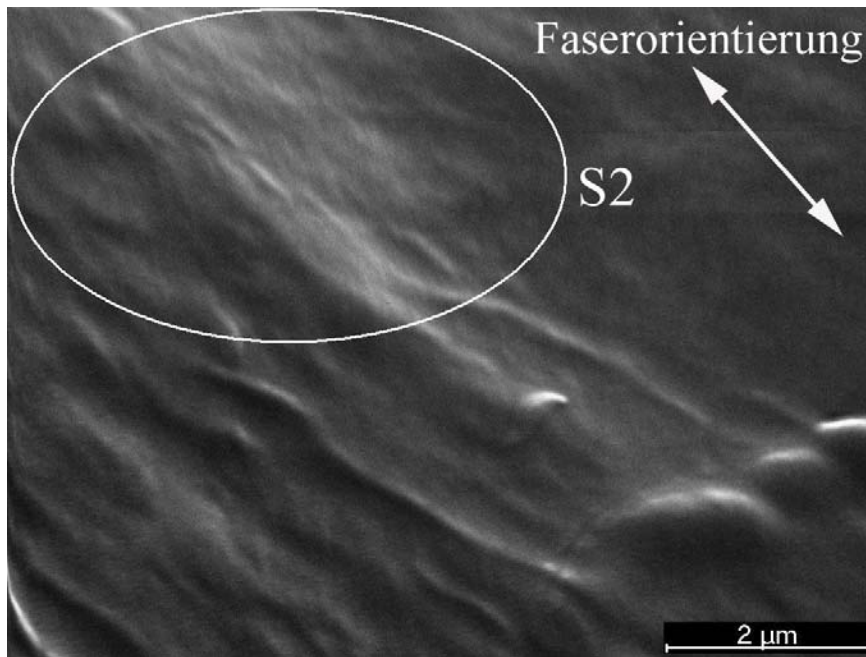


Abbildung D-7 und Abbildung D-8 zeigen die Oberfläche der Probe des ungebleichten Zellstoffes, bei der 7,8 % der Faser abgeschält worden sind. Die sichtbaren Zellwandschichten weisen Strukturmerkmale der Sekundärwände S1 und S2 auf. Diese Probe wird als Übergang von der S1- zur S2-Wand bewertet. Bei der S2-Wand ist die Fibrillenrichtung annähernd parallel zur Faserrichtung (vgl. Abschnitt B.3).

Abbildung D-8: Oberfläche der abgeschälten Probe des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes: 7,8 % abgeschält



Nachdem 13,4 % der Zellwandschicht abgeschält worden sind, ist nur noch die S2-Wand sichtbar (Abbildung D-9).

Abbildung D-9: Oberfläche der abgeschälten Probe des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes: 13,4 % abgeschält

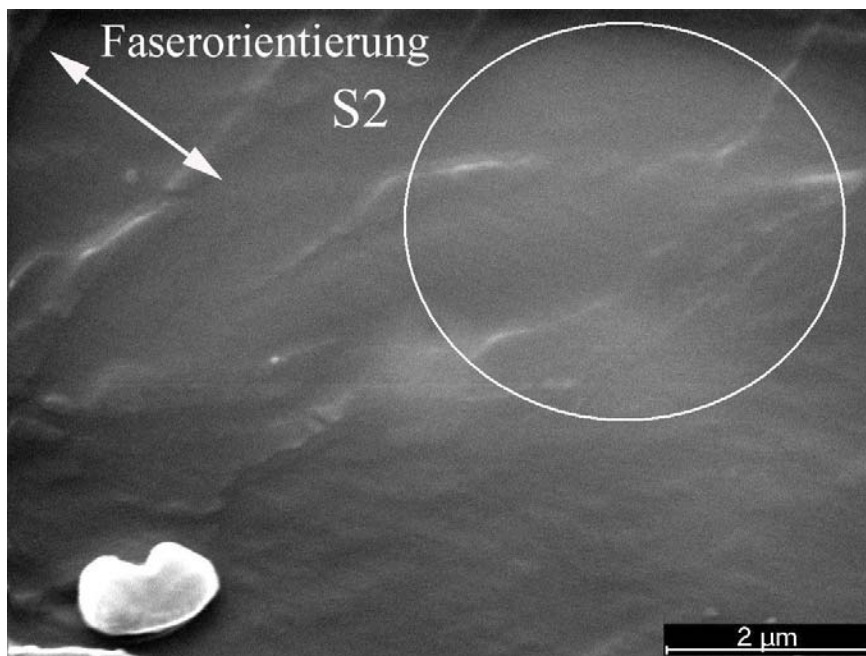


Tabelle D-3 zeigt die Zuordnungen der Zellwandschichten des ungebleichten und der teilgebleichten Zellstoffe, die mittels REM-Untersuchung ermittelt wurden.

Tabelle D-3: Zuordnung der Zellwandschichten der Faserrückstände: BleichfolgenUngebleichter Sulfitzellstoff

Abgeschälte Anteile [%]	0,0	0,9	3,7	5,7	7,8	13,4
oberste, sichtbare Zellwandschicht	P	S1	S1	S1	S2, Teile S1	S2

EOP-gebleichter Sulfitzellstoff

Abgeschälte Anteile [%]	0,0	4,1	4,6		6,3	
oberste, sichtbare Zellwandschicht	P	S1	S1		S2	

Z-gebleichter Sulfitzellstoff

Abgeschälte Anteile [%]	0,0	3,5			7,9	9,3
oberste, sichtbare Zellwandschicht	S1, wenig P	S1			S1, Teile S2	S2

PAA-gebleichter Sulfitzellstoff

Abgeschälte Anteile [%]	0,0	1,9	5,1		7,6	
oberste, sichtbare Zellwandschicht	P	S1	S1		S1,S2	

D.1.4.2 Hemicellulosenverteilung

Die Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände sind in Tabelle F-1 bis Tabelle F-6 im Anhang aufgelistet.

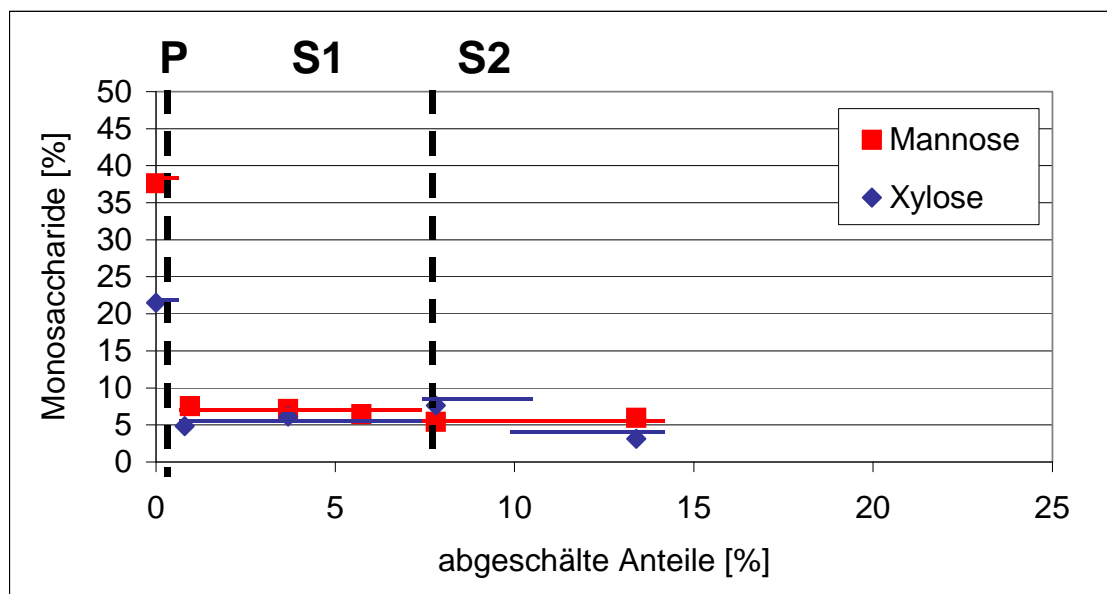
Abbildung D-10: Hemicellulosenverteilung über den Faserquerschnitt des ungebleichten ZellstoffesUngebleichter Sulfitzellstoff

Abbildung D-10 zeigt die Verteilung der Hemicellulosen des ungebleichten Sulfit-Zellstoffes in den einzelnen Faserwandschichten.

Deutlich zu erkennen ist, dass sich der höchste Mannosegehalt mit 37,6 % in der teilweise schon abgebauten Primärwand befindet. Er sinkt in der S1-Wand ab und weist dann, über die Faser verteilt, eine gleichmäßige Verteilung auf (7,6-5,4 %). Die Beständigkeit des Mannans

gegenüber der sauren Hydrolyse des Sulfitaufschlusses ist eine Erklärung für den hohen Mannoseanteil in der Außenschicht.

Der Xylosegehalt ist mit 21,5 % in der Primärwand ebenfalls am größten, ist aber deutlich geringer als der Mannosegehalt. In den Sekundärwandschichten beträgt der Xylosegehalt 6,7-3,1 %.

Arabinose ist nur in Spuren detektierbar. Der Arabinosegehalt ist relativ konstant über die Faserwand verteilt und liegt bei ca. 0,01 %.

EOP-gebleichter Sulfitzellstoff

In Kapitel D.1.3 wurde bereits erwähnt, dass die EOP-Bleiche den stärksten Mannoseabbau mit sich brachte. Hinsichtlich der Verteilung über die Faserwand wird deutlich, dass dieser Verlust hauptsächlich auf den Verlust der Primärwand-Mannose zurückzuführen ist (Abbildung D-11). Der EOP-gebleichte Zellstoff weist von allen teilgebleichten Zellstoffen mit 5,9 % den geringsten Mannosegehalt in der Faser-Außenschicht auf, was auf eine geringere Stabilität von Glucomannan im alkalischen Medium hinweist. Der Mannosegehalt in Primär- und Sekundärwand ist mit ca. 5,8 % annähernd konstant. Über die S1-Wand verteilt liegt der Mannosegehalt geringfügig unter dem des ungebleichten Sulfitzellstoffes. Die Verteilung der Mannosegehalte zeigt über die S2-Wand das gleiche Niveau wie der ungebleichte Zellstoff.

Der Xyloseabbau ist sowohl in Primärwand als auch in S1-Wand vergleichsweise gering (Abbildung D-12) und verdeutlicht die höhere Stabilität des Xylans im Alkalischen. Der Xylosegehalt beträgt in der Primärwand 15,8 % und in den Sekundärwandschichten 6,9-2,7 %.

Ozongeblicher Sulfitzellstoff

Beim ozongeblichen Zellstoff befindet sich der höchste Mannosegehalt mit 13,7 % in der Primärwand, liegt aber deutlich unter dem des ungebleichten Zellstoffes. Während der Ozonbleiche kommt es zu einem hauptsächlich in der Primärwand stattfindenden Mannoseabbau. Über die S1-Wand verteilt kommt es ebenfalls zu geringen Mannoseverlusten. In der S2-Wand sind keine Veränderungen zum ungebleichten Zellstoff feststellbar (Abbildung D-11).

Bereits in Kapitel D.1.3 wurde gezeigt, dass die Ozonbehandlung im Vergleich mit den anderen Bleichstufen zum stärksten Xyloseabbau führte. Diese Xyloseverluste treten hauptsächlich in der Primärwand (Xylosegehalt von 7,5 %) und der S1-Wand (Xylosegehalt von 3,3 %) auf (Abbildung D-12). Die sich in der S2-Wand befindliche Xylose wird dagegen nicht angegriffen. Der hohe Xyloseverlust beruht auf der Anfälligkeit des Xylans gegenüber der sauren Hydrolyse in dieser Stufe.

Die Ergebnisse bestätigen die Aussage von King et al. /88/, wonach der Lignin- und Kohlenhydratabbau während der Ozonbleiche von der äußeren Faserwand zum Lumen hin stattfindet. Es wird auch deutlich, dass die Chemikalien nicht bis in die S2-Wand eindringen und die Hemicellulosen dort abbauen.

Abbildung D-11: Mannoseverteilung über den Faserquerschnitt - Bleichstufen

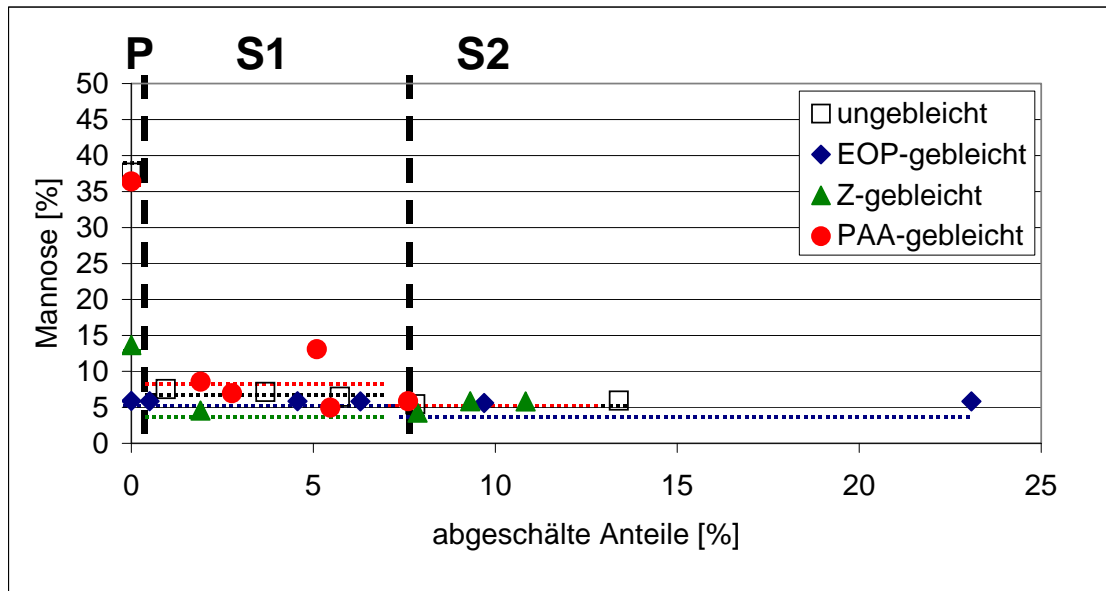
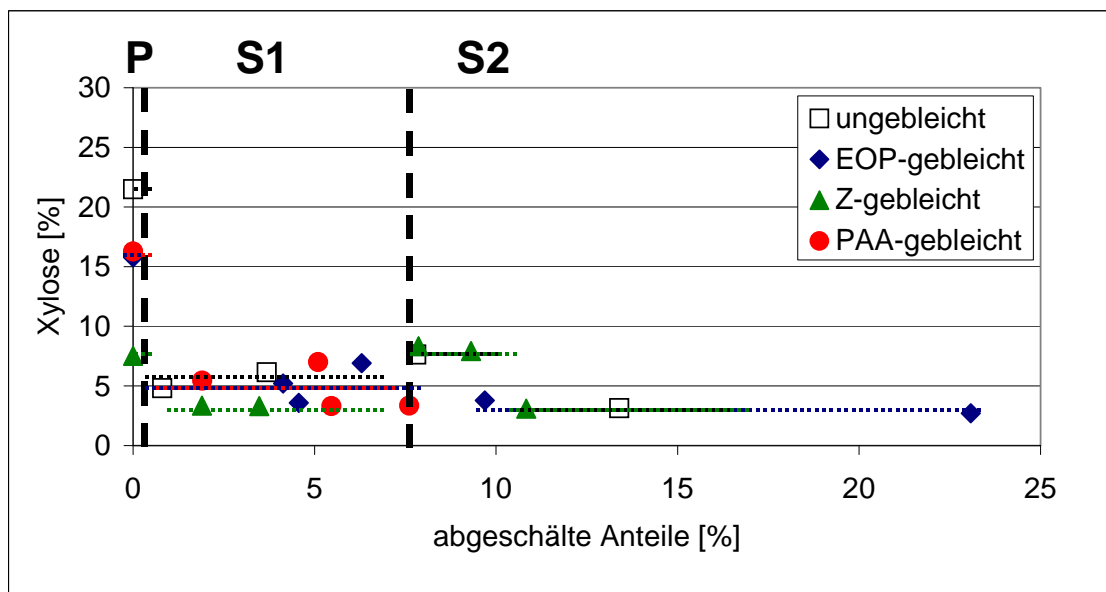


Abbildung D-12: Xyloseverteilung über den Faserquerschnitt - Bleichstufen



Peressigsäuregebleichter Sulfitzellstoff

Bei dem Zellstoff, der mit Peressigsäure gebleicht wurde, bleibt der hohe Mannosegehalt der Primärwand (36,4 %) weitestgehend erhalten. Auch in den Sekundärwandschichten S1 und S2 sind die Veränderungen zum ungebleichten Zellstoff minimal (Abbildung D-11). Die Peressigsäurestufe verursacht im Vergleich zu den anderen Bleichstufen den geringsten Abbau.

Bezüglich der Xylose zeigt der mit Peressigsäure gebleichte Zellstoff eine ähnlich Verteilung wie der EOP-gebleichte Zellstoff (Abbildung D-12). Der Xyloseabbau ist sowohl in der Primärwand als auch in der S1-Wand gering.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Peressigsäurebleiche hinsichtlich des Angriffs auf die Hemicellulosen schonender ist als die übrigen untersuchten Bleichstufen. Diese Resultate lassen sich mit der Aussage von Devenyns et al. /22/ erklären, wonach Peressigsäure selbst keine Hydroxylradikale erzeugt, welche für den Kohlenhydratabbau verantwortlich sind.

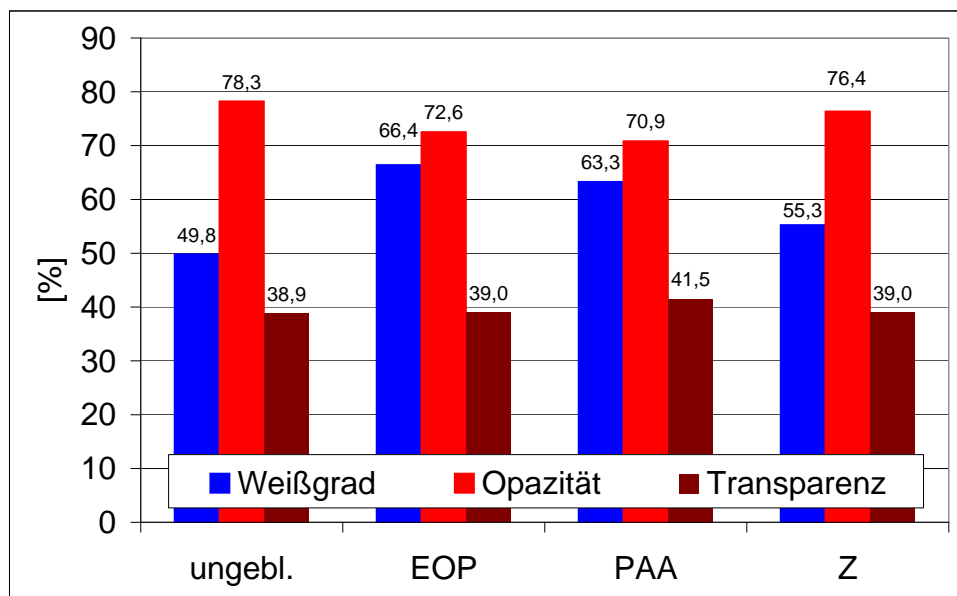
D.1.5 Vergleich der optischen Eigenschaften der einstufigen Bleichsequenzen

Die Werte der optischen Eigenschaften sind in Abbildung D-13 (Tabelle F-8) dargestellt. Durch die EOP-Bleiche wurde im Vergleich zu den anderen Bleichstufen die beste Weißgraderhöhung erzielt. Die Weißgraderhöhung geht zum Teil mit der guten Kappa-Zahl-Verringerung dieser Stufe einher (Tabelle D-4).

Tabelle D-4: Kappa-Zahl- und Weißgrad-Differenz zum ungebleichten Zellstoff

	Δ Kappa-Zahl	Δ R457-Weißgraderhöhung [%]
EOP-gebleichter Zellstoff	7,3	16,6
ozongeblicher Zellstoff	6,9	5,5
peressigsäuregebleichter Zellstoff	6,6	13,5

Abbildung D-13: Optische Eigenschaften (Werte auf 30°SR interpoliert)



Die geringste Weißgraderhöhung wurde durch die Ozonstufe erreicht. Die Peressigsäure hatte einen besseren Effekt in Relation zur Kappa-Zahl-Reduzierung. Die Opazität war jedoch nach dieser Stufe am geringsten. Für die Transparenz ließen sich vergleichbare Werte ermitteln.

D.1.6 Vergleich der physikalischen Eigenschaften der einstufigen Bleichsequenzen

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Bleichstufen auf Mahlbarkeit, statische und dynamische Festigkeiten diskutiert.

D.1.6.1 Mahlbarkeit

Wie bereits in Kapitel C.5.1 erwähnt, weisen die verschieden gebleichten Zellstoffe ein ähnliches Mahlverhalten wie der ungebleichte Sulfitzellstoff auf. Sulfitzellstoffe besitzen eine gute Mahlbarkeit, da die Aufschlusschemikalien über Mittellamelle und Primärwand eindringen. Es kommt zu einer Auflockerung der äußeren Faserwandschichten und zur Entfernung von Teilen der Primärwand (siehe D.1.2). Dies erleichtert dem Wasser bei der Mahlung den Zugang zu den hier in erhöhter Konzentration vorliegenden Hemicellulosen. Es ergibt sich eine gute Quellsfähigkeit und eine weitere Strukturauflockerung der Faser, die die Mahlung positiv beeinflusst. Die äußeren Schichten können leicht fibrilliert werden.

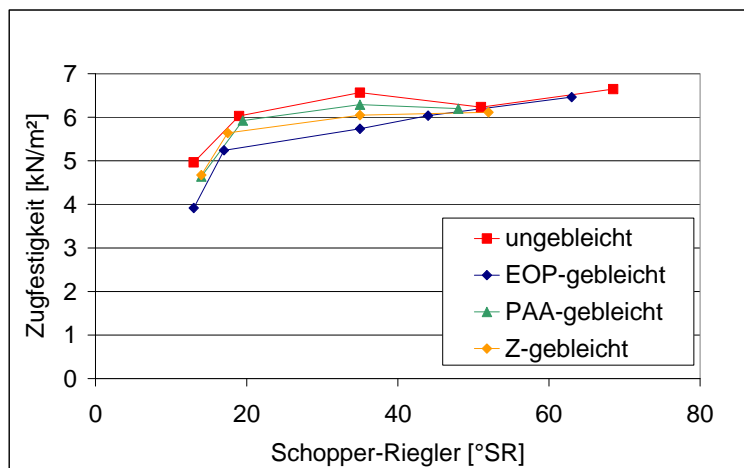
D.1.6.2 Statische und dynamische Festigkeiten

Die statischen Festigkeiten sind hauptsächlich von Zwischenfaserbindungen abhängig (siehe Kapitel B.7). Die Zellstoffe wurden bezüglich Reißlänge, Zugfestigkeit, Bruchkraft, E-modul und Berstfestigkeit untersucht. Im Anschluss wurde die Weiterreißarbeit als dynamische Festigkeit geprüft, die von Faserlänge, Bindungsgrad zwischen den Fasern, Einzelfaserfestigkeit und Faserorientierung abhängig ist.

D.1.6.2.1 Reißlänge, Zugfestigkeit und Bruchkraft

Die Entwicklung der Zugfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad ist in Abbildung D-14 dargestellt. Abbildung D-15 und Abbildung D-16 geben eine Übersicht über Zugfestigkeit, Reißlänge und Bruchkraft der Faserstoffe bei 30°SR.

Abbildung D-14: Entwicklung der Zugfestigkeit mit dem Mahlgrad: Bleichstufen



Die Hemicellulosen der Faser-Außenschichten ergeben ein höheres Bindungspotential und werden im Verlauf der Mahlung schnell freigesetzt. Dadurch kommt es zum Anstieg der Zugfestigkeit mit zunehmenden Mahlgrad. Zusätzlich sorgt die gut ausgeprägte Fibrillierbarkeit des Sulfitzellstoffes für einen stetigen Anstieg der Reißlänge.

Abbildung D-15: Zugfestigkeit und Reißlänge (Werte auf 30°SR interpoliert)

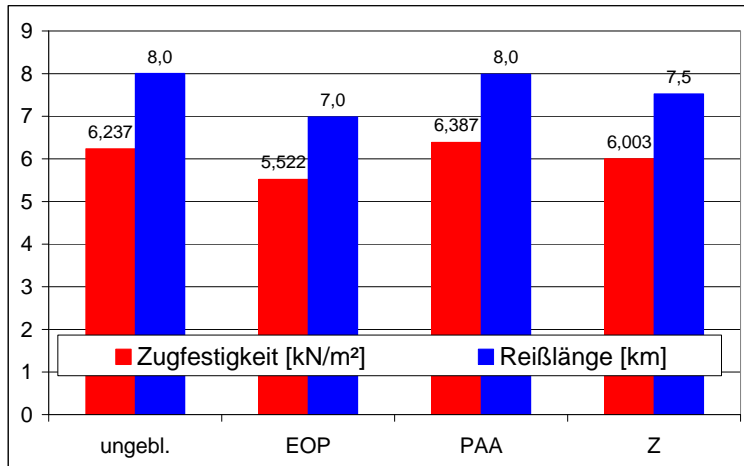
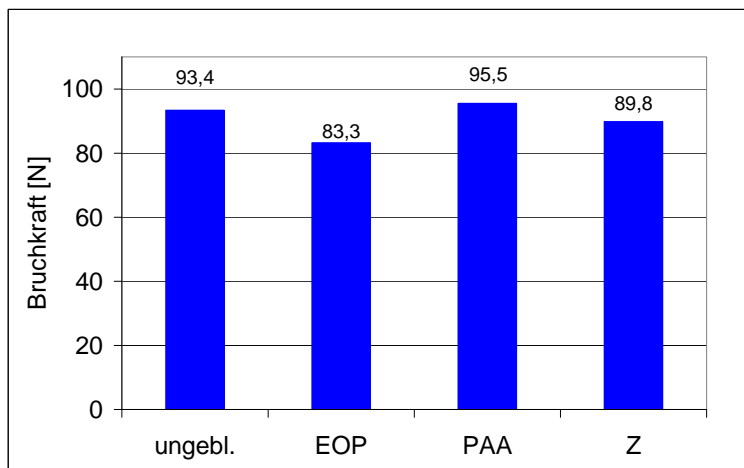


Abbildung D-16: Bruchkraft (Werte auf 30°SR interpoliert)



Der EOP-gebleichte Zellstoff weist bei den statischen Festigkeiten deutlich niedrigere Werte auf als die Zellstoffe der anderen Bleichstufen. Die verminderten statischen Festigkeiten lassen sich auf den geringeren Hemicellulosegehalt in der Außenschicht, besonders an Mannose zurückführen, da die Hemicellulosen der Außenschichten die Ausbildung von Faser-Faser-Bindungen entscheidend beeinflussen.

Die Ozonbleiche brachte eine Verringerung des Xylosegehaltes in der Faseraußenwand mit sich. Geringere Bruchkraft, Reißlänge und Zugfestigkeit spiegeln dies wieder.

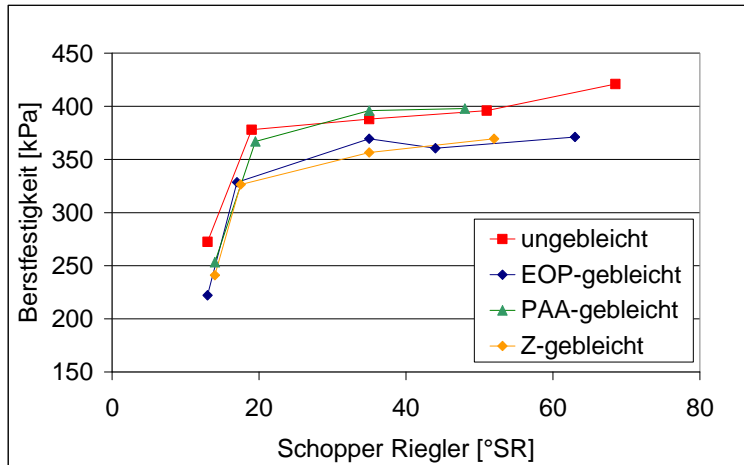
Hinsichtlich Bruchkraft, Reißlänge und Zugfestigkeit zeigt der peressigsäuregebleichte Zellstoff die höchsten Werte. Sowohl die Hemicellulosenzusammensetzung als auch die Hemicellulosenverteilung über den Querschnitt der Faser ist denen des Ungebleichten am

nächsten. Darüber hinaus ist der Ligningehalt geringer als beim ungebleichten Zellstoff, was sich ebenfalls positiv auf die Zwischenfaserbindungen auswirkt.

D.1.6.2.2 Berstfestigkeit

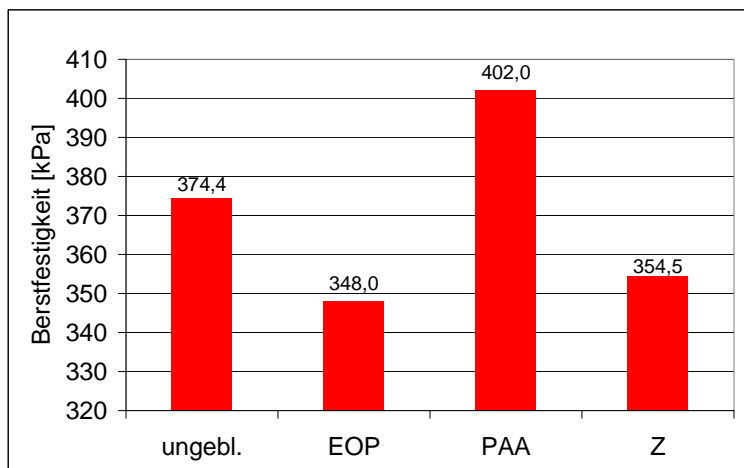
Die Entwicklung der Berstfestigkeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad ist in Abbildung D-17 dargestellt. Abbildung D-18 gibt Auskunft über die Berstfestigkeit der Faserstoffe bei 30°SR.

Abbildung D-17: Entwicklung der Berstfestigkeit mit dem Mahlgrad: Bleichstufen



Wie schon im vorangegangenen Abschnitt dargestellt, zeigt sich auch bei der Berstfestigkeit eine Zunahme mit dem Mahlgrad. Diese ist ebenfalls auf die Fibrillierbarkeit und den Hemicellulosegehalt in den Außenschichten der Fasern zurückzuführen.

Abbildung D-18: Berstfestigkeit (Werte auf 30°SR interpoliert)

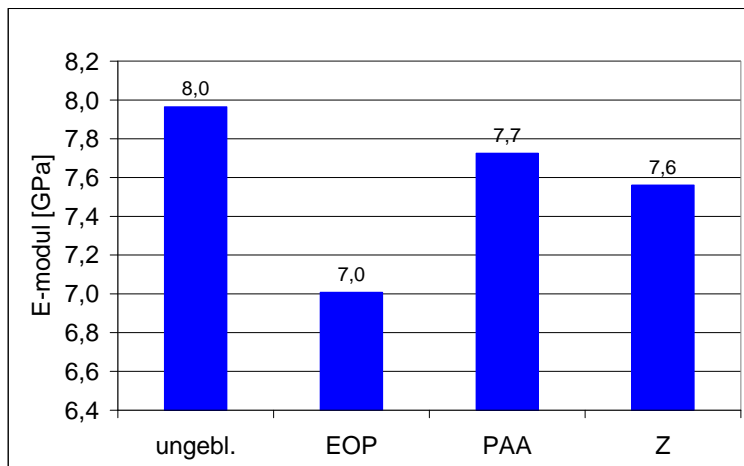


Die Berstfestigkeiten des EOP- und des ozongeblichen Zellstoffes sind auf einem deutlich niedrigeren Niveau als die des peressigsäuregebleichten Zellstoffes. Diese Ergebnisse zeigen, dass sich die geringeren Hemicellulosegehalte der Außenschichten negativ auf die statischen Festigkeiten auswirken. Der Zellstoff, der mit Peressigsäure gebleicht wurde, zeichnet sich durch einen hohen Mannose- und einen hohen Xylosegehalt der Außenschicht aus. Diese Tatsachen bestätigen den Einfluss der Außenschicht-Hemicellulosen auf die Berstfestigkeit.

D.1.6.2.3 Elastizitätsmodul

Abbildung D-19 gibt eine Übersicht des E-Moduls der Faserstoffe der einzelnen Bleichstufen. Es wird deutlich, dass der ungebleichte Zellstoff den höchsten Wert aufweist. Aus papiertechnischer Sicht zeigt auch hier von den gebleichten Zellstoffen der mit Peressigsäure gebleichte das beste Resultat, gefolgt von dem ozongebleichten. Der EOP-gebleichte Zellstoff zeigt mit Abstand die ungünstigsten Werte hinsichtlich des E-Moduls.

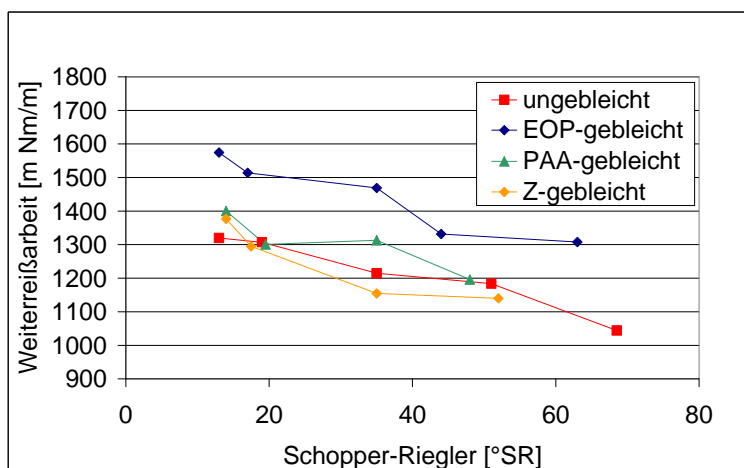
Abbildung D-19: E-modul (Werte auf 30°SR interpoliert)



D.1.6.2.4 Weiterreißarbeit

Die Entwicklung der Weiterreißarbeit in Abhängigkeit vom Mahlgrad ist in Abbildung D-20 dargestellt. Abbildung D-21 gibt Auskunft über die Weiterreißarbeit der einstufig gebleichten Faserstoffe bei 30°SR.

Abbildung D-20: Entwicklung der Weiterreißarbeit mit dem Mahlgrad: Bleichstufen

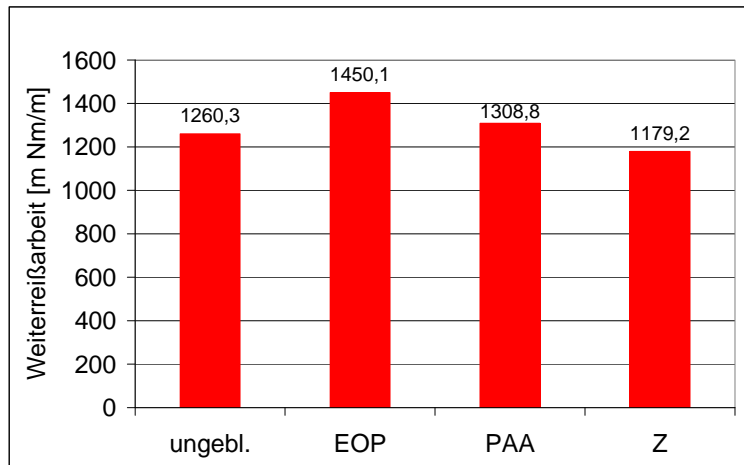


Für die Weiterreißfestigkeit ist im Vergleich zu den statischen Festigkeiten nicht nur die Faserzwischenbindung, sondern auch die Beschaffenheit der Einzelfaser von Bedeutung. Der Zellstoff unterliegt bei der Mahlung neben der Fibrillierung auch der Faserkürzung. Dadurch

lässt sich der entgegengesetzte Verlauf von Weiterreißarbeit und Zugfestigkeit in Abhängigkeit von der Mahlung erklären.

Bei den EOP- teilgebleichten Probeblättern sind die höchsten Werte für die Weiterreißarbeit gemessen worden. Diese Tatsache lässt sich auf den niedrigen Mannosegehalt der Außenschicht zurückführen.

Abbildung D-21: Weiterreißarbeit (Werte auf 30°SR interpoliert)



Die Ursache für die geringe Weiterreißfestigkeit nach der Ozonbleiche ist möglicherweise in Faserkürzungen oder Faserinstabilitäten zu suchen. Da die Faserlänge jedoch nicht untersucht wurde, können dazu keine näheren Angaben gemacht werden.

D.1.7 Zusammenfassender Vergleich der einzelnen Bleichstufen

EOP-gebleichter Sulfitzellstoff

Obwohl rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen darauf hindeuten, dass keine Veränderungen der Faseroberfläche durch die Bleichchemikalien der EOP-Bleiche verursacht werden, zeigt sich im Vergleich zu den anderen Bleichstufen bei diesem teilgebleichten Zellstoff der größte Mannoseverlust in der Außenschicht. Der Xyloseabbau ist dagegen schwach ausgeprägt.

Untersuchungen der optischen Eigenschaften ergaben nach der EOP-Stufe die stärkste Weißgraderhöhung bei gleichzeitig höchster Kappa-Zahl-Reduzierung.

Bei den physikalischen Eigenschaften zeigt sich ein deutlicher Unterschied zwischen statischen und dynamischen Festigkeiten. Der geringe Mannosegehalt der Außenschicht bewirkt verglichen mit den anderen Bleichstufen die niedrigsten statischen Festigkeiten und den höchsten Wert für die Weiterreißarbeit.

Ozongeblicher Sulfitzellstoff

Aus den Befunden der REM-Untersuchungen wird deutlich, dass ein Großteil der im ungebleichten Zellstoff vorhandenen Primärwand während der Ozonbleiche entfernt wird.

Zusätzlich verursacht die Ozonbleiche den stärksten Hemicellulosenabbau. Diese Beobachtungen bestätigen, dass sich die Hemicellulosen in der äußeren Faserschicht befinden.

Der hauptsächlich in der Primärwand stattfindende Mannoseabbau ist nicht so stark ausgeprägt wie bei der EOP-Bleiche. Während dieser Stufe kommt es zu starken Xyloseverlusten, die in der Primärwand und der S1-Wand auftreten.

Die Ozonstufe verursacht, verglichen mit den anderen Bleichstufen, die geringste Weißgraderhöhung.

Die Untersuchungen der statischen Festigkeiten ergeben trotz des geringen Hemicellulosegehaltes der Außenschicht bessere Werte als beim EOP-gebleichten Zellstoff. Dieser besitzt einen niedrigeren Mannosegehalt in der Außenschicht.

Bei der Untersuchung der Weiterreißarbeit wurde für den ozongeblichen Zellstoff der niedrigste Wert gemessen.

Peressigsäuregebleichter Sulfitzellstoff

An der Faseroberfläche wurde nach der Peressigsäurebleiche kein Zellwandabbau beobachtet. Auch der Hemicellulosenabbau ist nach dieser Stufe geringer im Vergleich zu den anderen untersuchten Bleichen. Gegenüber dem ungebleichten Zellstoff wird sowohl ein geringer Mannoseverlust als auch ein geringer Xyloseverlust festgestellt. Die Xyloseverteilung über den Faserquerschnitt zeigt einen ähnlichen Verlauf wie nach der EOP-Bleiche.

In Bezug auf die Kappa-Zahl-Reduzierung findet während der Peressigsäurebleiche eine starke Weißgraderhöhung statt. Der Weißgrad liegt deutlich über dem der Ozonbleiche.

Infolge des hohen Hemicellulosegehaltes in den Außenschichten der Zellstofffaser kommt es zu hohen statischen Festigkeiten. Die Weiterreißarbeit des PAA-gebleichten Zellstoffes ist geringer als bei dem EOP-gebleichten Zellstoff, besitzt aber höhere Werte als nach der Ozonbleiche.

D.2 Vergleich von Bleichsequenzen

In diesem Kapitel wird der Einfluss der Bleichsequenzen EOP-Z-P und EOP-PAA-P auf Ligninabbau, Faserstruktur, Hemicellulosenzusammensetzung und -verteilung, Molmassenverteilung, optische und physikalische Eigenschaften diskutiert.

D.2.1 Ligninabbau und Viskositätsveränderung bei verschiedenen Bleichsequenzen

Bei den einzelnen Bleichstufen wurde der Chemikalieneinsatz so gewählt, dass die teilgebleichten (EOP-Z, EOP-PAA) und die endgebleichten Zellstoffe (EOP-Z-P, EOP-PAA-P) einen vergleichbaren Delignifizierungsgrad aufweisen. Tabelle D-5 gibt eine Übersicht

über die durch die Bleichen hervorgerufenen Veränderungen bezüglich Kappa-Zahl und Viskosität. Die Werte für den ungebleichten und den EOP-gebleichten Zellstoff wurden hierbei zum Vergleich hinzugezogen.

Tabelle D-5: Messwerte des ungebleichten und der gebleichten Zellstoffe

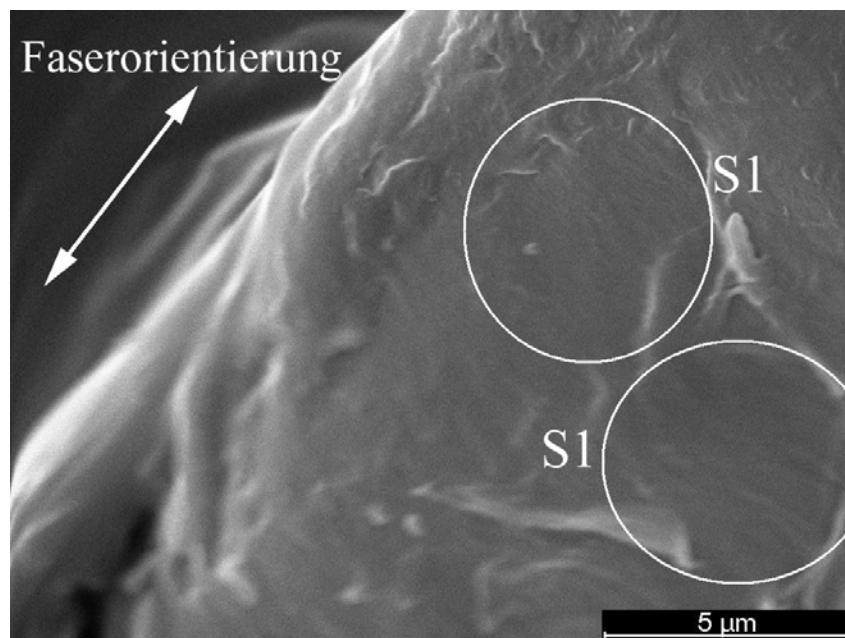
	Kappa-Zahl	Viskosität [mPas]
ungebleichter FiSi	14,2	111
EOP	7,0	102
EOP-Z	3,8	68
EOP-PAA	4,8	56
EOP-Z-P	1,9	48
EOP-PAA-P	2,5	47

Es waren Viskositätsverluste in allen Stufen sichtbar. Bei den teilgebleichten Zellstoffen zeigte der EOP-PAA-gebleichte einen höheren Viskositätsabbau als der EOP-Z-gebleichte. Die beiden endgebleichten Zellstoffe haben das gleiche Viskositätsniveau.

D.2.2 Strukturbestimmung der Faseroberfläche

In Kapitel D.1.2 wird gezeigt, dass die Faseroberfläche des ungebleichten Zellstoffes sowohl aus Primärwandbereichen als auch aus Teilen der ersten Sekundärwand besteht. Auch brachte die erste Stufe der Bleichsequenzen, die EOP-Stufe, keine Strukturveränderungen der Oberfläche mit sich.

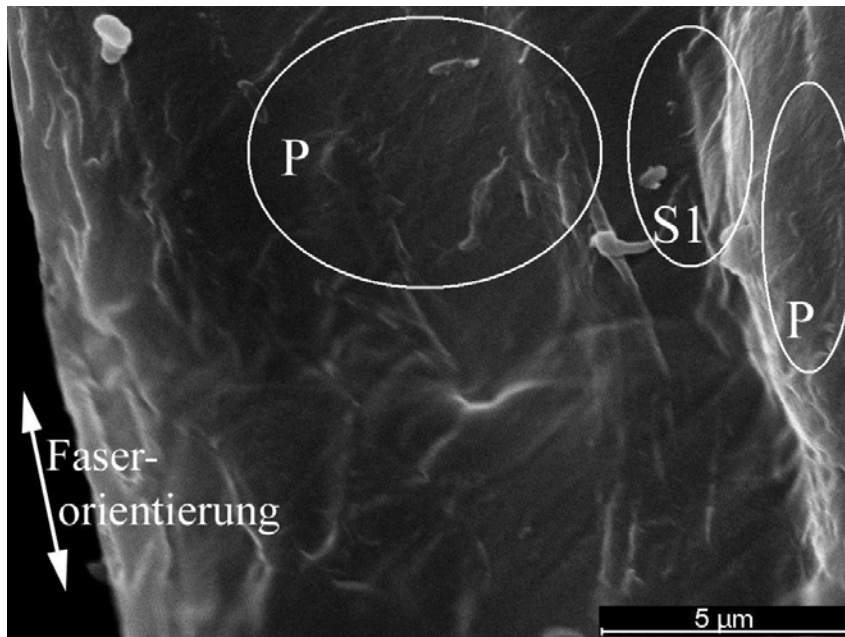
Abbildung D-22: Faseroberfläche eines EOP-Z-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 3,8$)/ S1-Wand



Nach der Ozonstufe zeigen sich auf der Faseroberfläche des teilgebleichten Zellstoffes hauptsächlich die vertikal zur Faserrichtung ausgerichteten Mikrofibrillen der S1-Wand (Abbildung D-22). Dies bedeutet, dass die Primärwand zum größten Teil durch die Ozonstufe

entfernt wurde. Diese Erscheinung konnte schon nach der Ozoneinzelstufe im Abschnitt D.1.2 beobachtet werden.

Abbildung D-23: Faseroberfläche eines EOP-PAA-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 4,8$)/ S1-Wand



An der Oberfläche des EOP-PAA-gebleichten Zellstoffes zeigten sich keine Veränderungen hinsichtlich Primärwand und Sekundärwand S1 (Abbildung D-23). Das lässt den Schluss zu, dass die Bleichchemikalien dieser Bleichstufe die Faseroberfläche kaum oder gar nicht angreifen.

Abbildung D-24: Faseroberfläche eines EOP-Z-P-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 1,9$)/ Primärwand

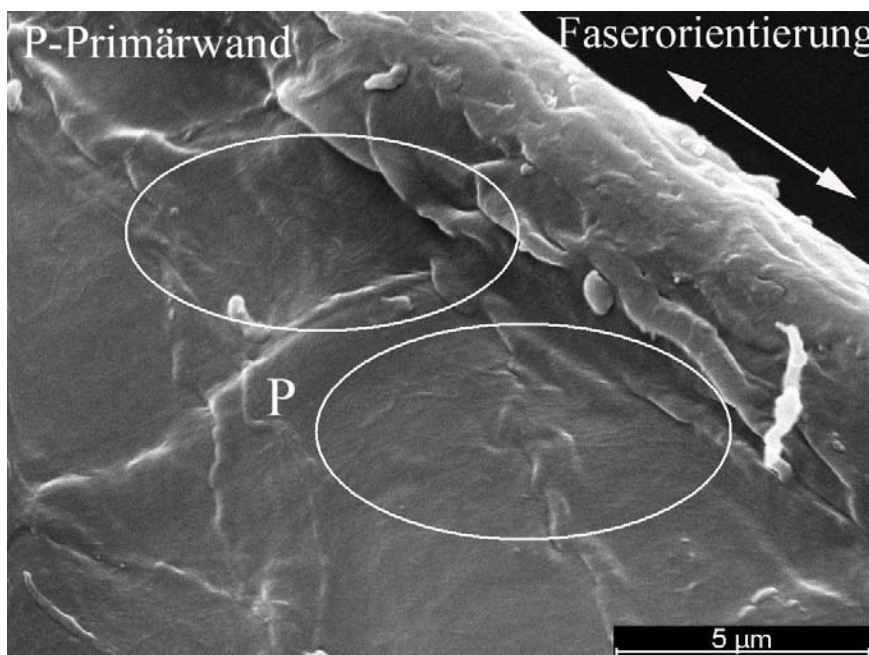
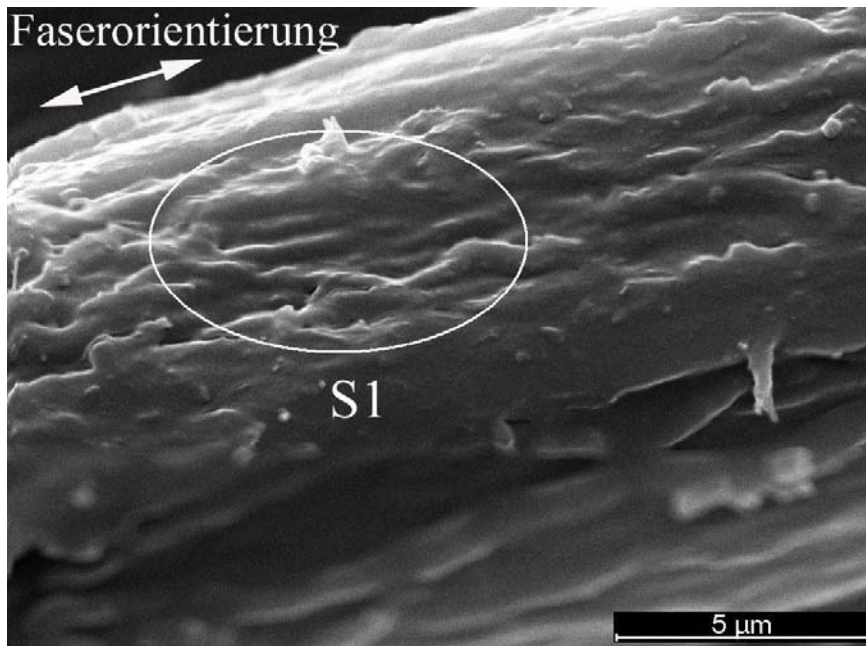


Abbildung D-25: Faseroberfläche eines EOP-Z-P-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 1,9$)/ S1-Wand

Die Faseroberfläche des EOP-Z-P-gebleichten Zellstoffes besteht hauptsächlich aus Teilen der Sekundärwand S1 (Abbildung D-25) und geringen Teilen der Primärwand (Abbildung D-24). Es zeigte sich, dass die dritte Stufe - die Wasserstoffperoxidstufe - keine nachweisbaren Veränderungen an der Oberflächenstruktur mit sich brachte.

Die Wasserstoffperoxidstufe verursachte auch im Anschluss an die Peressigsäurestufe keine Veränderungen in der Oberflächenstruktur. Es sind sowohl Primärwand (Abbildung D-26), als auch S1-Wand sichtbar (Abbildung D-27).

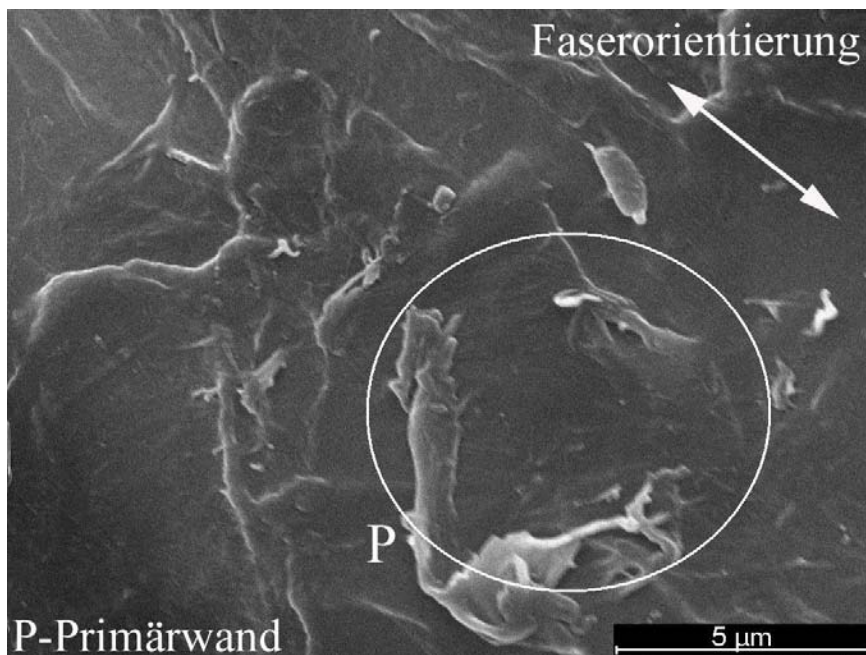
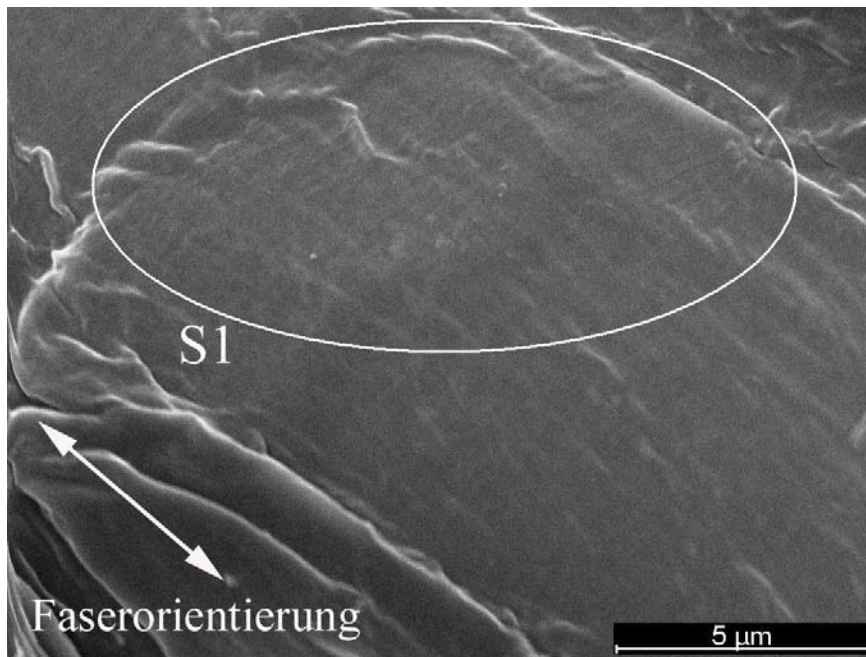
Abbildung D-26: Faseroberfläche eines EOP-PAA-P-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 2,5$)/ Primärwand

Abbildung D-27: Faseroberfläche eines EOP-PAA-P-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 2,5$)/ S1-Wand

D.2.3 Hemicellulosenzusammensetzung

Die Hemicellulosenzusammensetzungen der teilgebleichten und endgebleichten Zellstoffe sind in Tabelle D-6 zusammengefasst. Im Vergleich zu dem ungebleichten und dem EOP-gebleichten Zellstoff konnte bereits nach der zweiten Bleichstufe keine Arabinose mehr detektiert werden.

Die Ursache für die Unterschiede in der Zusammensetzung der Hemicellulosen sollte in der Ozon- und Peressigsäurestufe beziehungsweise in den Wechselwirkungen mit der anschließenden Peroxidstufe zu finden sein, da die endgebleichten Zellstoffe der gleichen EOP-Stufe unterzogen wurden. Die Hemicellulosenzusammensetzung dieser Stufe wurde hier zum Vergleich mit aufgeführt.

Wie bereits in Kapitel D.1.3 erwähnt, traten Hemicellulosenverluste bei der EOP-Stufe besonders bei der Mannose auf.

Tabelle D-6: Hemicellulosenzusammensetzung: Vergleich der Bleichsequenzen

	Mannose	Xylose	Arabinose
Ungebleichter FiSi	6,41 %	3,83 %	0,01 %
EOP	5,85 %	3,56 %	0,02 %
EOP-Z	5,71 %	3,07 %	0,00 %
EOP-PAA	5,75 %	3,55 %	0,00 %
EOP-Z-P	5,69 %	3,21 %	0,00 %
EOP-PAA-P	5,90 %	3,50 %	0,00 %

Bereits nach der zweiten Bleichstufe zeigen sich Differenzen in der Zuckerzusammensetzung. Der Hemicellulosenanteil des EOP-Z-gebleichten Zellstoffes ist geringer als der des EOP-PAA-gebleichten.

Hinsichtlich des Mannosegehaltes gibt es kaum einen Unterschied zwischen Ozonstufe (5,71 %) und Peressigsäurestufe (5,75 %).

Der Xylosegehalt verringert sich durch die Ozonstufe jedoch von 3,56 % auf 3,07 %. Der stärkere Abbau der Xylose durch die Ozonstufe ist durch die größere Instabilität von Xylan im sauren Bereich zu erklären. Bei Verwendung von Peressigsäure als zweite Stufe sinkt der Xylosegehalt dagegen kaum (auf 3,55 %).

Die sich anschließende Wasserstoffperoxidstufe brachte nur geringe Veränderungen in der Hemicellulosenzusammensetzung mit sich. Der EOP-Z-P-gebleichte Zellstoff besitzt im Vergleich zum EOP-PAA-P-gebleichten einen niedrigeren Hemicellulosegehalt.

Die Ergebnisse der Hemicellulosenzusammensetzungen der Bleichsequenzen bestätigen das schonende Verhalten der Peressigsäurebleiche gegenüber den Hemicellulosen, was nach Devenyns et al. /22/ dadurch zu erklären ist, dass die Peressigsäure selbst keine Hydroxylradikale erzeugt. Diese Tendenz zeigt sich schon bei den Einzelstufen Ozon und Peressigsäure in Kapitel D.1.3.

D.2.4 Hemicellulosenverteilung über den Querschnitt der Faserwand

Die äußeren Faserwandschichten sind Grundlage für die Untersuchungen dieser Arbeit. Die endgebleichten Zellstoffe wurden bis max. 25 % abgeschält.

D.2.4.1 Zuordnung der Zellwandschichten der abgeschälten Zellstoffe

Die abgeschälten Proben wurden zur Identifizierung der Faserwandschichten rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Tabelle D-7 gibt eine Übersicht über die Zuordnung der Zellwandschichten der beiden endgebleichten Zellstoffe. Dabei wird deutlich, dass durch die Ozonstufe ein Teil der S1-Wand entfernt worden ist.

Tabelle D-7: Zuordnung der Zellwandschichten der Faserrückstände: Bleichsequenzen

EOP-Z-P-gebleichter Zellstoff

Abgeschälte Anteile [%]	0,0	3,1	3,7	4,3	10,0
Oberste, sichtbare Zellwandschicht	S1, kaum P	S1	S1	S1, S2	S2

EOP-PAA-P-gebleichter Zellstoff

Abgeschälte Anteile [%]	0,0	3,7	6,6	6,8	7,2	8,2
Oberste, sichtbare Zellwandschicht	P, teilweise S1	S1	S1	S1	S2	S2

D.2.4.2 Hemicellulosenverteilung

Mannose

Schon in Abschnitt D.2.3 wird deutlich, dass sich der Mannosegehalt der beiden endgebleichten Zellstoffe in etwa auf dem Niveau des EOP-teilgebleichten-Zellstoffes bewegt. Diese Aussage kann auch durch die Mannoseverteilung über den Faserquerschnitt bestätigt werden. Abbildung D-28 zeigt, dass die Mannoseverteilung des EOP-PAA-P-

gebleichten Zellstoffes etwas höhere Werte als die des EOP-Z-P-gebleichten aufweisen. Dieser geringe Unterschied ist auch beim Mannosegehalt der nichtabgeschälten Proben zu beobachten (Kapitel D.2.3).

Abbildung D-28: Mannoseverteilung der EOP-Z-P und EOP-PAA-P-gebleichten Zellstoffe

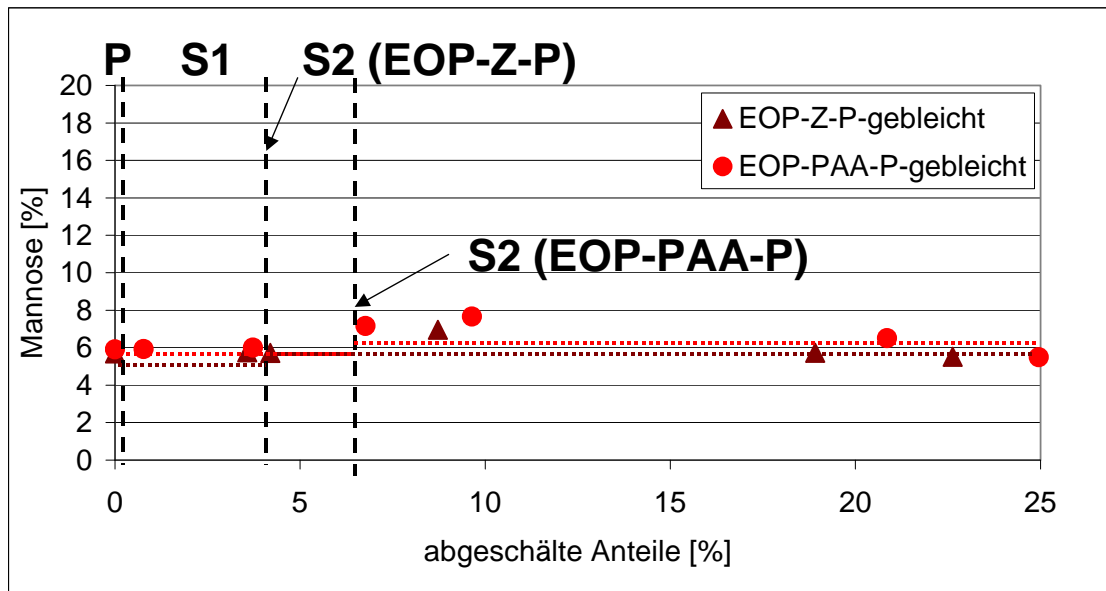
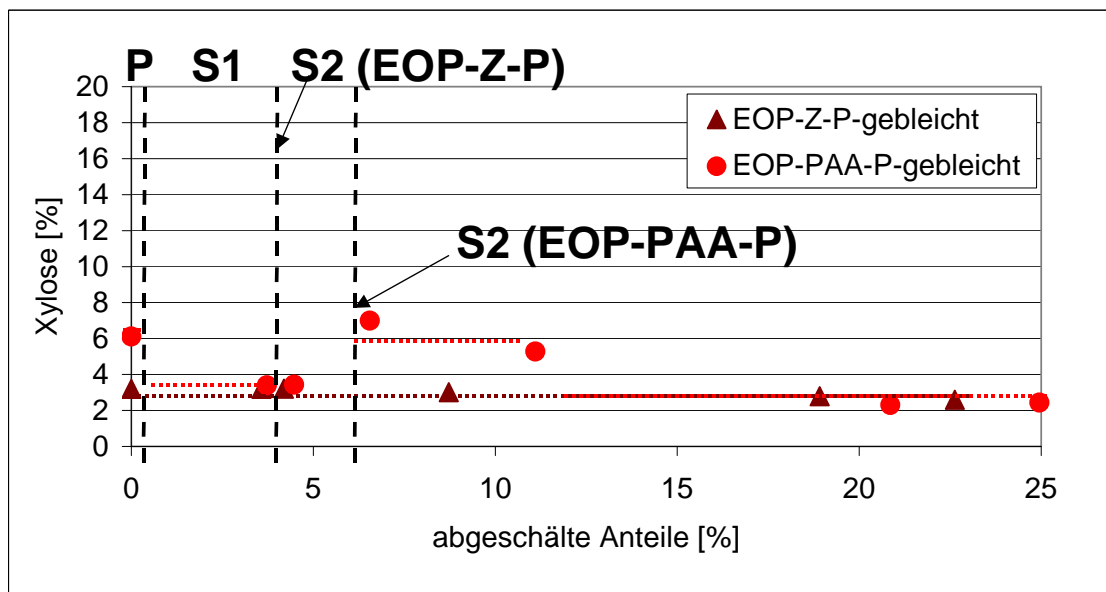


Abbildung D-29: Xyloseverteilung der EOP-Z-P und EOP-PAA-P-gebleichten Zellstoffe



Xylose

Hinsichtlich der Xyloseverteilung treten größere Unterschiede zwischen den endgebleichten Zellstoffen auf (Abbildung D-29). Beim EOP-Z-P-gebleichten Zellstoff ist die Xylose gleichmäßig über den Faserquerschnitt verteilt und weist mit 3,2 % in der äußeren Schicht einen geringeren Gehalt als der EOP-PAA-P-gebleichte Zellstoff auf. Beim Vergleich mit dem EOP-teilgebleichten Zellstoff wird erkennbar, dass der Abbau der Xylose in Primärwand, S1-Wand und in der äußeren S2-Wand stattfindet. In den tieferliegenden

Schichten der S2-Wand ist die Verteilung auf dem Niveau des EOP-teilgebleichten Zellstoffes. Diese Ergebnisse veranschaulichen, dass die Ozonbleiche von außen nach innen wirkt und Xylose anfälliger gegenüber der sauren Ozonbleiche ist als Mannose.

Der EOP-PAA-P-gebleichte Zellstoff besitzt eine weniger gleichmäßige Verteilung über den Faserquerschnitt. Der Xylosegehalt der äußeren Faserwandschicht beträgt 6,2 % und liegt deutlich unter dem des EOP-teilgebleichten Zellstoffes (15,8 %). Die Xyloseverluste sind beim EOP-PAA-P-gebleichten Zellstoff hauptsächlich in der Primärwand und geringfügig in der S1-Wand zu beobachten. Die Xyloseverteilung in der S2-Wand entspricht der des EOP-teilgebleichten Zellstoffes.

D.2.5 Einfluss der Bleichsequenzen auf die Molmassenverteilung

Zum genaueren Verständnis der Abbauvorgänge in den einzelnen Bleichstufen wurde die Molmassenverteilung bestimmt.

Abbildung D-30 zeigt die Molmassenverteilungen der teilgebleichten und endgebleichten Zellstoffe im Anschluss an die EOP-Bleichstufe. Tabelle D-8 gibt Auskunft über das Gewichtsmittel (M_w) und das Zahlenmittel (M_n) der Molmasse und den Polymerisationsgrad (DP).

Tabelle D-8: Mittel der Molmassen und Polymerisationsgrad (DP_w)

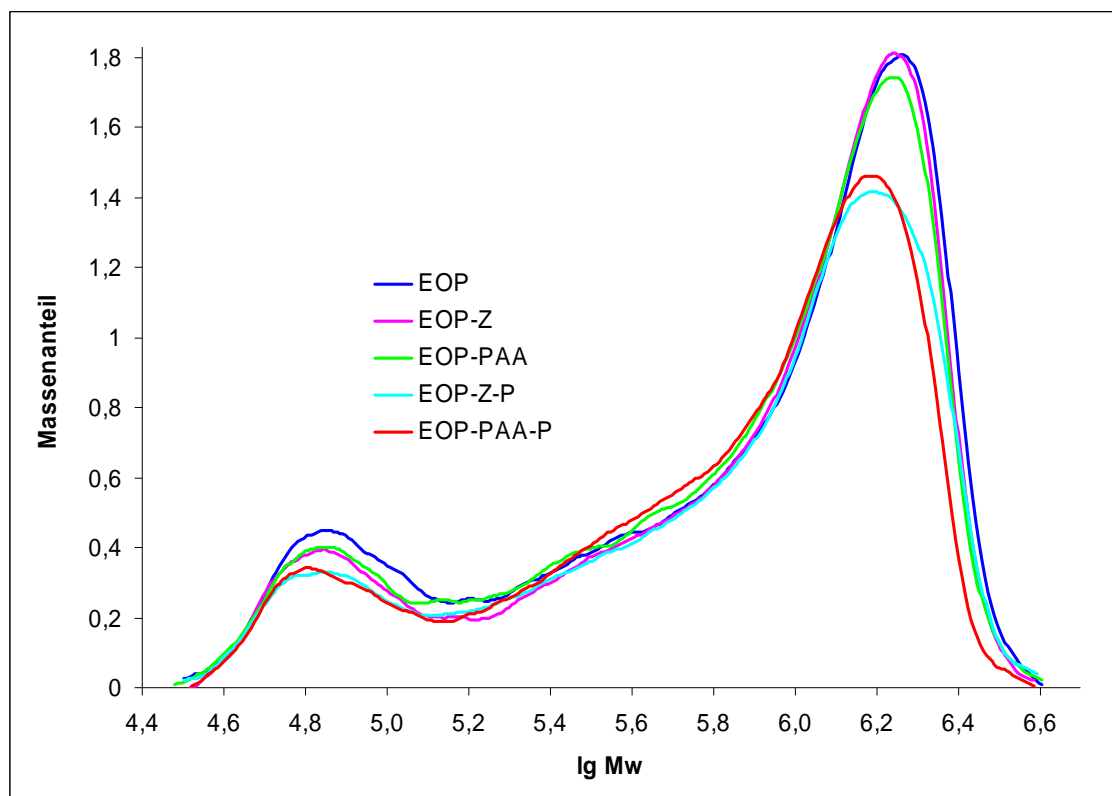
	M_w	M_n	M_w/M_n	DP _w
EOP	1.339.000	766.200	1,748	4508
EOP-Z	1.267.000	781.100	1,622	4266
EOP-PAA	1.229.000	722.700	1,701	4138
EOP-Z-P	1.192.000	603.900	1,974	4013
EOP-PAA-P	1.064.000	544.200	1,956	3582

Molmassenverteilung

Während der Ozon- und der Peressigsäurestufe wird der EOP-gebleichte Zellstoff sowohl im höhermolekularen als auch im niedermolekularen Bereich nur geringfügig abgebaut. Der Abbau im hohen Molekularbereich resultiert aus den Kettenkürzungen. Diese abgebauten Ketten finden sich im mittleren Molekularbereich wieder.

Im hochmolekularen Bereich kommt es nach der EOP-PAA-P-Bleichsequenz zu einer stärkeren Verschiebung in den mittleren Molekularbereich als nach der EOP-Z-P-Bleiche. Dieses Ergebnis zeigt eine stärkere Kürzung der langen Ketten bei der EOP-PAA-P-Bleichabfolge an. Dieser Zellstoff besitzt eine größere Anzahl von Faserketten im mittleren Molekularbereich. Im niedermolekularen Bereich besitzen die beiden endgebleichten Zellstoffe das gleiche Niveau.

Abbildung D-30: Molmassenverteilung



Polymerisationsgrad (DP_w)

Der EOP-Z-gebleichte Zellstoff hat einen größeren DP als der EOP-PAA-teilgebleichte. Diese Unterschiede im Polymerisationsgrad werden bei den endgebleichten Zellstoffen noch deutlicher. Der EOP-PAA-P-gebleichte Zellstoff hat den geringsten DP. Die Tatsache zeigt sich schon in der Molmassenverteilung (Abbildung D-30), da dieser Zellstoff einen größeren Anteil an Ketten im mittleren Molekularbereich besitzt.

Bereits in Kapitel D.2.1 wurde die Viskosität der in Bleichsequenzen gebleichten Zellstoffe untersucht. Hierbei wiesen die beiden endgebleichten Zellstoffe eine ähnliche Viskosität auf (Tabelle D-9). Der direkte Vergleich von DP_w und Viskosität lässt auf einen hohen Carbonylgruppengehalt im ozongeblichen Zellstoff schließen. Beim Vorhandensein vieler Carbonylgruppen kommt es beim alkalischen Auflösen in Cuoxam zu Faserabbau. Dies führt dazu, dass die Viskositätswerte verfälscht werden.

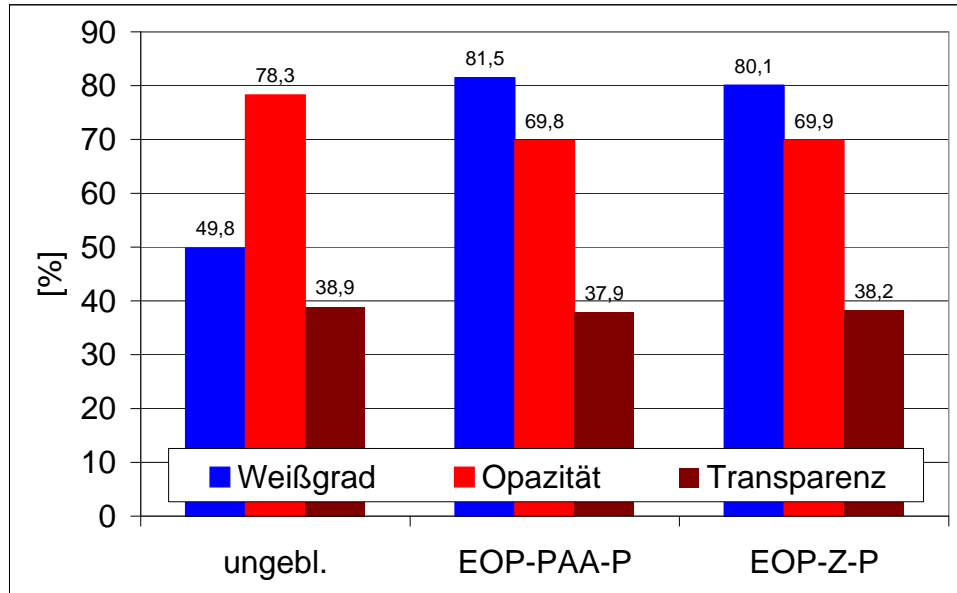
Tabelle D-9: Vergleich DP_w und Viskosität

	DP_w	Viskosität
EOP	4508	102
EOP-Z	4266	68
EOP-PAA	4138	56
EOP-Z-P	4013	48
EOP-PAA-P	3582	47

D.2.6 Vergleich der optischen Eigenschaften der endgebleichten Zellstoffe

Die Werte für Opazität und Transparenz hatten bei den endgebleichten Zellstoffen das gleiche Niveau. Beim Weißgrad zeigt die EOP-PAA-P-Sequenz trotz höherer Kappazahl (EOP-PAA-P: 2,5/ EOP-Z-P: 1,9) einen höheren Wert.

Abbildung D-31: Optische Eigenschaften der endgebleichten Zellstoffe (Werte auf 30°SR interpoliert)



D.2.7 Vergleich der statischen und dynamischen Festigkeitseigenschaften der endgebleichten Zellstoffe

Mahlbarkeit

Die endgebleichten Zellstoffe weisen ein ähnliches Mahlverhalten wie die teilgebleichten und der ungebleichte Zellstoff auf (siehe Kapitel C.5.1). Da die Aufschlusschemikalien über Mittellamelle und Primärwand eindringen, besitzen Sulfitzellstoffe eine gute Mahlbarkeit (vgl. Kapitel D.1.6.1).

Reißlänge, Zugfestigkeit und Bruchkraft

Abbildung D-32 und Abbildung D-33 geben eine Übersicht über Zugfestigkeit, Reißlänge und Bruchkraft der Faserstoffe bei 30°SR.

Bezüglich der statischen Festigkeiten hat der EOP-Z-P-gebleichte Zellstoff niedrigere Werte als der EOP-PAA-P-gebleichte.

Diese niedrigeren Werte beruhen auf dem geringeren Xylosegehalt in der Außenschicht des EOP-Z-P-gebleichten Zellstoffes.

Abbildung D-32: Zugfestigkeit und Reißlänge (Werte auf 30°SR interpoliert)

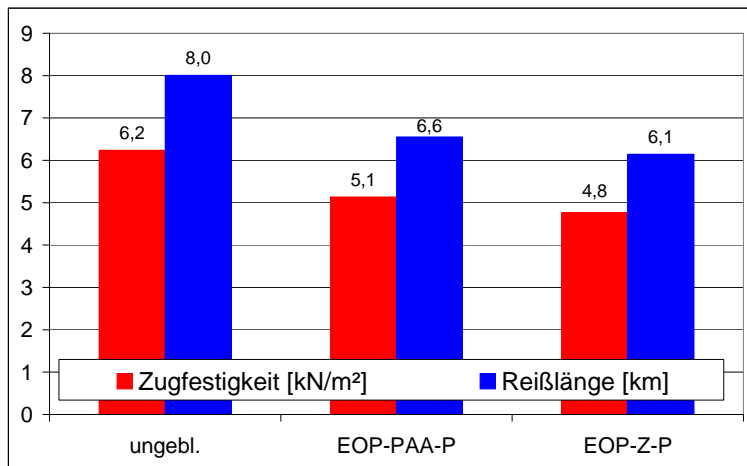
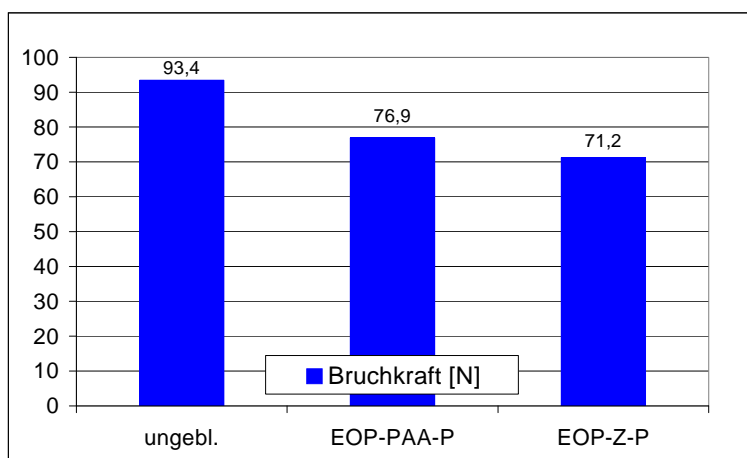


Abbildung D-33: Bruchkraft (Werte auf 30°SR interpoliert)

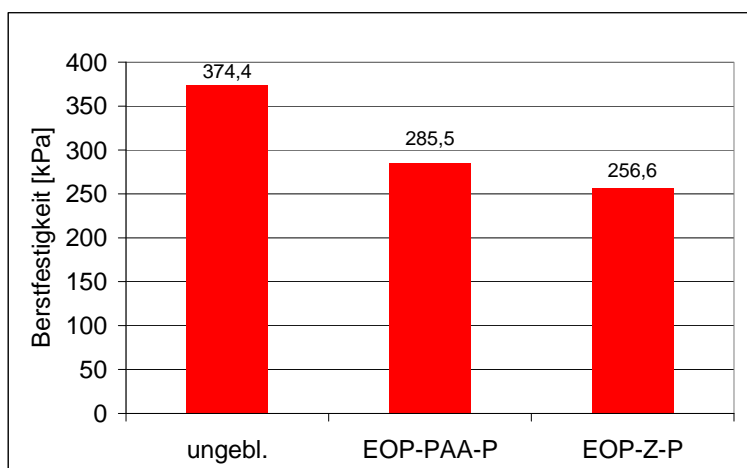


Berstfestigkeit

Abbildung D-34 gibt Auskunft über die Berstfestigkeit der Faserstoffe bei 30°SR.

Auch die Ergebnisse der Berstfestigkeitsuntersuchung verdeutlichen, dass sich der höhere Hemicellulosegehalt in der Außenschicht positiv auswirkt. Der Zellstoff, der als zweite Stufe mit Peressigsäure gebleicht wurde, zeigt eine deutlich höhere Berstfestigkeit.

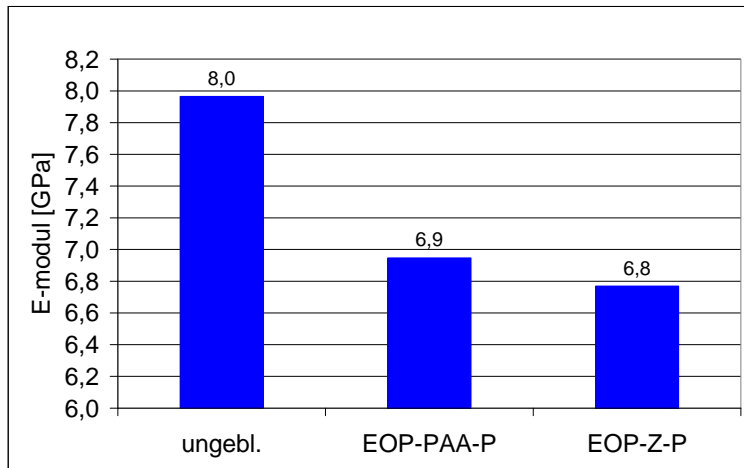
Abbildung D-34: Berstfestigkeit (Werte auf 30°SR interpoliert)



Elastizitätsmodul

Abbildung D-35 gibt eine Übersicht des Elastizitätsmoduls der endgebleichten Faserstoffe. Hierbei erwies sich ebenfalls die EOP-PAA-P-Bleichabfolge als vorteilhaft.

Abbildung D-35: E-modul (Werte auf 30°SR interpoliert)

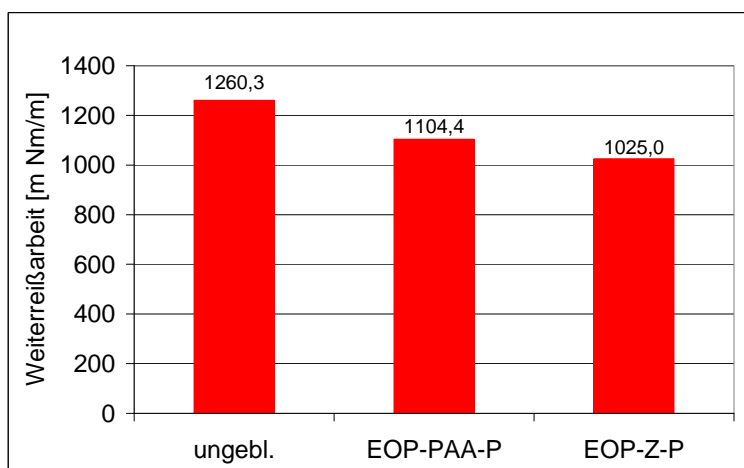


Weiterreißarbeit

Abbildung D-36 gibt Auskunft über die Weiterreißarbeit der endgebleichten Faserstoffe bei 30°SR. Trotz des höheren Hemicellulosegehaltes der Außenschicht der Faser besitzt der EOP-PAA-P-gebleichte Zellstoff einen höheren Wert.

Die niedrige Weiterreißarbeit des EOP-Z-P-gebleichten Zellstoffes resultiert aus dem durch die Ozonstufe verursachten Substanzverlust in der S1-Wand.

Abbildung D-36: Weiterreißarbeit (Werte auf 30°SR interpoliert)



D.2.8 Zusammenfassender Vergleich der Bleichsequenzen

EOP-Z-P

Aus den Befunden der REM-Untersuchungen wird deutlich, dass ein Teil der im EOP-gebleichten Zellstoff vorhandenen Primärwand während der Ozonstufe entfernt wird und dass es während der Wasserstoffperoxidstufe zu keinen weiteren Strukturveränderungen kommt.

Im direkten Vergleich der beiden endgebleichten Zellstoffe zeigt sich, dass es während der EOP-Z-P-Bleichabfolge zu Substanzverlusten in der S1-Wand kommt /48/.

Die Untersuchungen der Hemicellulosen ergeben, dass in Bezug auf Mannose die Unterschiede zwischen den endgebleichten Zellstoffen gering sind. Die Mannosegehalte des EOP-PAA-P-gebleichten Zellstoffes liegen in Primärwand, S1-Wand und äußerer S2-Wand geringfügig höher. Hinsichtlich der Xylose kommt es beim EOP-Z-P-gebleichten Zellstoff zu einem stärkeren Abbau. Die Verteilung über die Primärwand und die Sekundärwände ist relativ gleichmäßig, was sich durch den starken Abbau der Außenschicht-Xylose erklärt. Der Xyloseabbau findet bis in die äußeren Schichten der S2-Wand statt.

Der EOP-Z-P-gebleichte Zellstoff weist einen geringeren Weißgrad als der EOP-PAA-P-gebleichte auf.

Bei den Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften wurden beim EOP-Z-P-gebleichten Zellstoff sowohl bei den statischen Festigkeiten als auch bei der Weiterreißarbeit niedrigere Werte als beim EOP-PAA-P-gebleichten Zellstoff gemessen.

EOP-PAA-P

Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass die Peressigsäurestufe und die Wasserstoffperoxidstufe keine weiteren Strukturveränderungen verursachen.

In Bezug auf Mannose wird deutlich, dass der EOP-PAA-P-gebleichte Zellstoff bis in die S2-Wand etwas höhere Werte als der EOP-Z-P-gebleichte besitzt. Die Unterschiede sind jedoch schwächer als bei der Xyloseverteilung. Nach der EOP-Stufe kommt es auch in dieser Bleichsequenz zu Verlusten an Außenschicht-Xylose, die jedoch schwächer ausgeprägt sind als bei der Bleichabfolge mit Ozon. In der S2-Wand kommt es zu keinem weiteren Abbau der Xylose. Dadurch ist die Xyloseverteilung weniger gleichmäßig.

Die Bleichfolge, die die Peressigsäurestufe enthält, zeigt hinsichtlich der optischen und der Festigkeitseigenschaften bessere Ergebnisse als die EOP-Z-P-Bleichsequenz. Die guten Resultate der Peressigsäurebleiche wurden schon in der Arbeit von Mey /111/ beobachtet.¹⁰

D.3 Vergleich der endgebleichten Sulfitzellstoffe mit dem endgebleichten Sulfatzellstoff

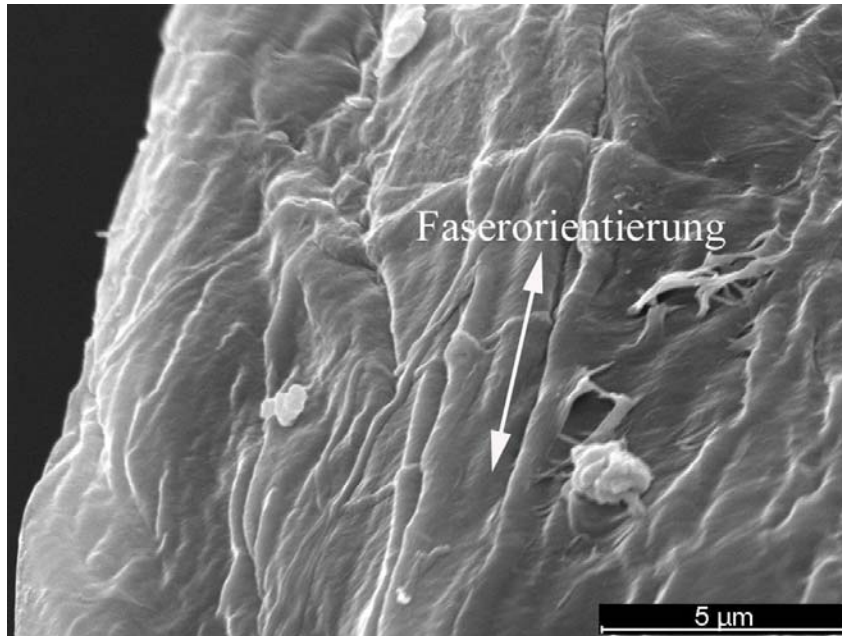
Im Folgenden werden Sulfit- und Sulfatzellstoff hinsichtlich der Hemicellulosenverteilung über den Querschnitt der Faser verglichen.

¹⁰ verwendeter Sulfitzellstoff mit einer Kappa-Zahl von 15, Bleichsequenzen: O-PAA-P und O-P-P
Die Sequenz, die die Peressigsäurestufe enthielt, brachte eine Verbesserung der Reißlänge um 1000 m.

D.3.1 Strukturbestimmung der Faseroberfläche

Bei dem untersuchten Sulfatzellstoff ist die Primärwand (anders als beim Sulfitzellstoff) sehr gut erhalten. Die Netzstruktur der Primärwandfibrillen ist in Abbildung D-37 deutlich sichtbar.

Abbildung D-37: Faseroberfläche der vollgebleichten low-solid-Sulfatzellstoffes/ Primärwand



Die Faseroberflächenunterschiede von Sulfit- und Sulfatzellstoff sind in der Aufschlussrichtung begründet. Beim Sulfataufschluss greifen die Chemikalien vom Lumen her an und beim Sulfitverfahren von der Mittellamelle. Dadurch wird die Primärwand beim Sulfatzellstoff kaum angegriffen.

D.3.2 Hemicellulosenzusammensetzung

Beim Vergleich der unterschiedlich aufgeschlossenen Faserstoffe zeigt sich, dass Kraftzellstoff einen höheren Hemicellulosegehalt aufweist. Es ist deutlich mehr Xylose vorhanden als beim Sulfitzellstoff. Diese Tatsache lässt sich auf die während des Sulfataufschlusses stattfindende Xylanadsorption zurückführen.

Hinsichtlich der Mannose sind die Unterschiede zwischen den verschiedenen Aufschlussverfahren weniger gravierend, obwohl auch hier der Sulfatzellstoff den höheren Mannosegehalt aufweist.

Die Anteile an Arabinose und Galactose sind im Sulfatzellstoff signifikant.

Der Mannosegehalt ist bei allen Zellstoffen höher als der Xylosegehalt. Dies lässt sich durch den höheren Mannangehalt im Holz erklären.

Tabelle D-10: Hemicellulosenzusammensetzung der Sulfit- und Sulfatzellstoffe

	Mannose	Xylose	Arabinose	Galactose
EOP-Z-P-gebleichter Sulfitzellstoff	5,69 %	3,21 %	0,00 %	
EOP-PAA-P-gebleichter Sulfitzellstoff	5,90 %	3,50 %	0,00 %	
Sulfatzellstoff	6,24 %	6,03 %	0,41 %	0,16 %

D.3.3 Hemicellulosenverteilung über den Querschnitt der Faser

D.3.3.1 Zuordnung der Zellwandschichten der abgeschälten Zellstoffe

Die abgeschälten Sulfatzellstoffproben wurden zur Identifizierung der Faserwandschichten rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Tabelle D-10 gibt eine Übersicht über die Zuordnung der Zellwandschichten.

Die Primärwand des Sulfatzellstoffes (vgl. Abbildung D-38) ist breiter als beim Sulfitzellstoff, was den Angriff der Chemikalien vom Lumen her beim Sulfatzellstoff veranschaulicht.

Tabelle D-11: Zuordnung der Zellwandschichten der Faserrückstände: Sulfatzellstoff

Sulfatzellstoff

Abgeschälte Anteile [%]	0,0	1,7 - 2,0	2,2	9,5
Oberste, sichtbare Zellwandschicht	P	teilweise P, S1	S1	S1, S2

D.3.3.2 Hemicellulosenverteilung

Zunächst fällt auf, dass bei den Sulfatzellstoffen ein Großteil der Hemicellulosen in der Primärwand konzentriert ist. Abbildung D-38 und Abbildung D-39 stellen die Verteilungen der Hemicellulosen des kontinuierlich hergestellten Sulfatzellstoffes dar.

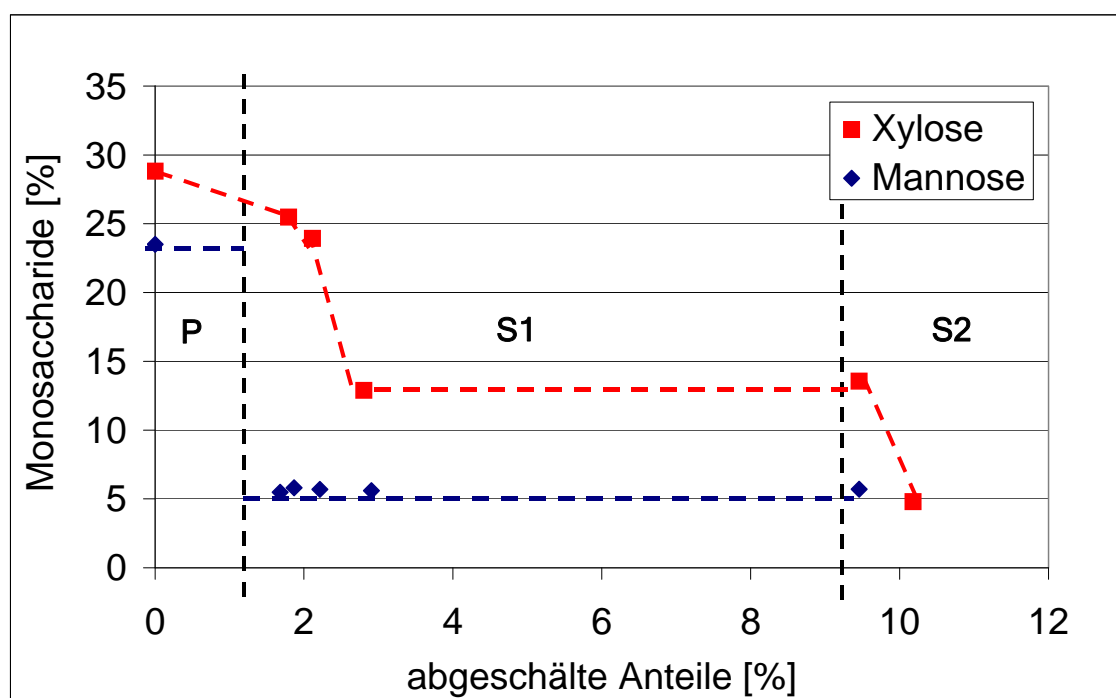
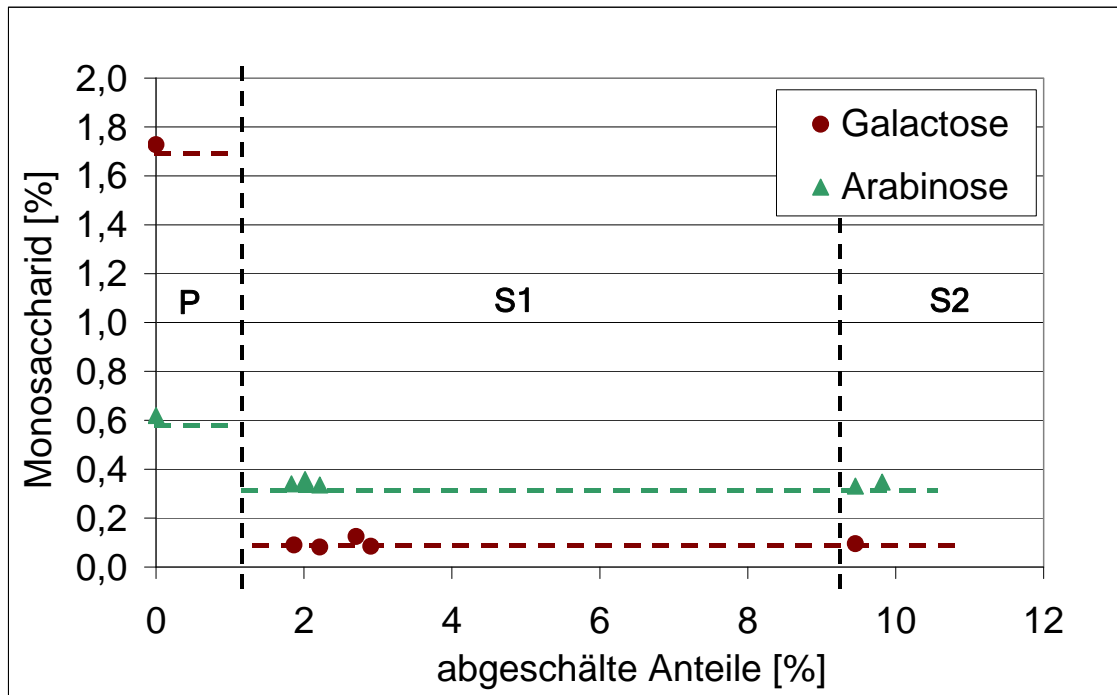
Abbildung D-38: Mannose- und Xyloseverteilung über den Faserquerschnitt: Low-Solid

Abbildung D-39: Arabinose- und Galactoseverteilung über den Faserquerschnitt: Low-Solid



Xylose

Den Erwartungen entsprechend ist der Xyloseanteil in der Primärwand des Sulfatzellstoffes mit 28,8 % eindeutig höher als der der Sulfitzellstoffe. Das lässt sich auf die Xylanadsorption beim Sulfataufschluss und die geringe Stabilität von Xylan beim sauren Sulfitverfahren zurückführen.

In der Sekundärwand S1 ist der Xylosegehalt mit ca. 13 % dann deutlich geringer. In der S2-Wand sinkt der Gehalt nochmals auf 4,8 % ab.

Die Aufschlusschemikalien greifen beim alkalischen Verfahren vom Lumen her an, was zum verstärkten Herauslösen der Hemicellulosen aus diesem Bereich führt. Dies trifft vor allem für das dort hauptsächlich lokalisierte Xylan zu (vgl. Abschnitt B.3.2). Die Primärwand-Hemicellulosen werden beim Aufschluss weitestgehend geschont.

Mannose

Der Sulfatzellstoff besitzt, wie erwartet, mit 23,5 % eine höhere Mannosekonzentration in der Primärwand als der Sulfitzellstoff. Der Mannosegehalt sinkt in der S1-Wand deutlich auf ca. 6 % ab. Die Verteilung der Mannose ist über die Sekundärwände S1 und S2 annähernd konstant und liegt auf dem Niveau des Sulfitzellstoffes.

Arabinose und Galactose

Arabinose und Galactose sind im Sulfatzellstoff deutlich detektierbar. Ihre Werte sind im Vergleich zu den anderen Hemicellulosen aber gering. Beim kontinuierlich hergestellten Zellstoff befinden sich der höchste Arabinose- (0,62 %) bzw. Galactosegehalt (1,7 %) in der

Primärwand. Über die Sekundärwände 1 und 2 sind Arabinose (0,3 %) und Galactose (0,1 %) dann gleichmäßig verteilt.

Der diskontinuierlich hergestellte Zellstoff weist über den Faserquerschnitt einen gleichbleibenden Anteil an Arabinose von 0,4 % auf. Galactose wurde bei dieser Untersuchung nicht berücksichtigt, war aber in geringen Mengen vorhanden.

D.3.4 Vergleich der Reißlänge und der dynamischen Festigkeiten

Kuntzsch /94/ untersuchte den Sulfatzellstoff der Zellstoff- und Papierfabrik Rosenthal GmbH hinsichtlich seiner Festigkeitseigenschaften. Allgemein sind Sulfatzellstoffe den Sulfitzellstoffen bezüglich statischer und dynamischer Festigkeiten überlegen. Tabelle D-12 bestätigt diese Aussage. Der endgebleichte Sulfatzellstoff hat mit 9,0 km eine größere Reißlänge als die endgebleichten Sulfitzellstoffe. Die höheren statischen Festigkeiten lassen sich durch die hohe Hemicellulosenkonzentrationen in der Primärwand erklären.

Tabelle D-12: Vergleich der Reißlänge: endgebleichte Zellstoffe (Werte auf 30°SR interpoliert)

	Reißlänge [km]
EOP-Z-P-gebleichter Sulfitzellstoff	6,1
EOP-PAA-P-gebleichter Sulfitzellstoff	6,6
Endgebleichter Sulfatzellstoff	9,0

Die Werte für die dynamischen Festigkeiten der endgebleichten Sulfit- und des Sulfatzellstoffes sind in Tabelle D-13 dargestellt. Aufgrund der unterschiedlichen Verfahren zur Bestimmung der dynamischen Festigkeiten ist kein direkter Vergleich der dynamischen Festigkeiten möglich.

Tabelle D-13: dynamische Festigkeiten: endgebleichte Zellstoffe (Werte auf 30°SR interpoliert)

	Durchreißarbeit nach Elmendorf [mN]	Weiterreißarbeit nach Brecht-Imset [m Nm/m]
EOP-Z-P-gebleichter Sulfitzellstoff		1025,0
EOP-PAA-P-gebleichter Sulfitzellstoff		1104,4
Endgebleichter Sulfatzellstoff	916,7	

D.3.5 Zusammenfassung Vergleich Sulfit- und Sulfatzellstoff

Da beim Sulfatverfahren die Aufschlusschemikalien vom Lumen her angreifen ist die Primärwand im Vergleich zum Sulfitzellstoff nahezu vollständig erhalten.

Der Gesamtgehalt und die Konzentration der in der Außenschicht der Faser lokalisierten Hemicellulosen spielen bei den statischen Festigkeiten eine entscheidende Rolle. Der Gesamtgehalt beinhaltet auch die im Inneren der Faser befindlichen Hemicellulosen. Diese erhöhen aufgrund ihres Quellvermögens die Faserflexibilität und tragen so zur Zunahme der Kontaktflächen für die Zwischenfaserbindung bei /122/.

Infolge des höheren Hemicellulosegehaltes und der höheren Hemicellulosenkonzentration an der Faseroberfläche von Sulfatzellstoffen lässt sich erklären, warum Kraftzellstoffe den Sulfitzellstoffen bezüglich statischer Festigkeiten im Allgemeinen überlegen sind.

E. Zusammenfassung

Für die Papierproduktion sind dynamische und statische Festigkeiten des Papiers von besonderem Interesse. Diese Festigkeitseigenschaften hängen sowohl vom Hemicellulosegehalt als auch von der Verteilung der Hemicellulosen über den Querschnitt der Faserwand ab, da auf der Faseroberfläche befindliche Hemicellulosen die Faser-Faser-Bindung stark beeinflussen. Hemicellulosen werden durch die verschiedenen Bleichverfahren unterschiedlich stark angegriffen und herausgelöst. Dadurch bestimmt die Zellstoffbleiche die Faserqualität entscheidend mit. Das Ziel dieser Arbeit war es, die Veränderungen der Zellstofffasern während verschiedener Bleichstufen¹¹ und Bleichsequenzen¹² zu erforschen.

Durch Untersuchungen und Vergleiche an einem Fichtensulfitzellstoff ist es gelungen die Auswirkungen der Bleichverfahren auf Faseroberfläche, Hemicellulosenzusammensetzung und -verteilung sowie auf die optischen und mechanischen Eigenschaften des daraus gebildeten Papiers aufzuzeigen. Dadurch ergeben sich für die gewünschte Produktanwendung Ansatzpunkte zur Optimierung der Bleiche.

Um die Verteilung der Hemicellulosen über den Querschnitt der Faser zu beschreiben wird das Verfahren des chemischen Abschälens verwendet und schrittweise die Faserwand entfernt. Der gebleichte bzw. abgeschälte Zellstoff wird rasterelektronenmikroskopisch untersucht, hydrolysiert und anschließend die Hemicellulosenzusammensetzung quantitativ mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) unter Nutzung eines Flüssigkeitsmassenspektrometers (LCMS) als Detektor bestimmt. Die endgebleichten Proben wurden ferner noch hinsichtlich ihrer Molmassenverteilung untersucht. Zusätzlich erfolgt die Bestimmung der Papiereigenschaften. Diese Untersuchungen bestätigen, dass die verschiedenen Hemicellulosegehalte nach den Bleichstufen Unterschiede bei den Festigkeitseigenschaften bewirken.

- Die REM-Untersuchungen der Zellstofffasern zeigen nach der EOP-Stufe, der Peressigsäurestufe und der Wasserstoffperoxidstufe im Vergleich zum ungebleichten Zellstoff keine Veränderungen an der Faseroberfläche. Nur nach der Ozonstufe wurde ein weiterer Abbau der Primärwand beobachtet.
- Im direkten Vergleich der beiden endgebleichten Zellstoffe wird festgestellt, dass während der EOP-Z-P-Bleichabfolge ein Substanzverlust in der S1-Wand auftritt.
- Hinsichtlich Gehalt und Verteilung der Hemicellulosen zeigen sich beim Vergleich der Bleichfolgen ebenfalls starke Unterschiede.

¹¹ Bleichstufen: Peroxidverstärkte Sauerstoffstufe (EOP), Ozonstufe (Z), Peressigsäurestufe (PAA)

¹² Bleichsequenzen: EOP-PAA-P, EOP-Z-P

- Den stärksten Mannoseabbau bringt die EOP-Stufe mit sich, wobei dieser hauptsächlich in der Faser-Außenschicht stattfindet. Diese Ergebnisse weisen auf eine geringere Stabilität von Glucomannan im alkalischen Medium hin. Der Xyloseverlust nach der EOP-Stufe ist gering. Für die Alkalistabilität der Xylane wird ihre Struktur verantwortlich gemacht.
- Die Ozonstufe verursacht insgesamt den stärksten Hemicellulosenabbau. Dabei kommt es in Primärwand und Sekundärwand S1 zum stärksten Xyloseabbau der verglichenen Bleichstufen. Während der sauren Ozonbleiche treten Mannoseverluste hauptsächlich in der Primärwand auf.
- Der während der Bleiche mit Peressigsäure auftretende Verlust an Mannose und Xylose ist vergleichsweise gering.
- Bei den endgebleichten Zellstoffen ist der Unterschied im Mannosegehalt gering, da bereits durch die erste EOP-Stufe, die zu starken Mannoseverlusten führt, ein Großteil der Primärwand-Mannose entfernt wird. Beim EOP-PAA-P-gebleichten Zellstoff liegen die Mannosegehalte in Primärwand, S1-Wand und äußerer S2-Wand nur geringfügig höher als bei EOP-Z-P-gebleichten. Die EOP-Z-P-Sequenz bringt zudem einen stärkeren Xyloseabbau in den Faseraußenschichten mit sich. Die Xyloseverteilung über den Faserquerschnitt ist bei dem EOP-Z-P-gebleichten Zellstoff gleichmäßiger, da der Abbau bis in die äußeren Bereiche der S2-Wand stattfindet. Beim EOP-PAA-P-gebleichten Zellstoff kommt es in der Sekundärwand S2 nicht zu Xyloseverlusten.
- Die Bestimmung der Molmassen zeigt, dass die beiden endgebleichten Zellstoffe im niedermolekularen Bereich eine ähnliche Verteilung haben.
- Im hochmolekularen Bereich hat der EOP-Z-P-gebleichte Zellstoff eine größere Anzahl langkettiger Moleküle.
- Nach der EOP-PAA-P-Bleichsequenz kommt es, verglichen mit der EOP-Z-P-Bleiche, zu einer stärkeren Verschiebung vom hochmolekularen in den mittleren Molekularbereich. Der EOP-PAA-P-gebleichte Zellstoff hat einen geringeren Polymerisationsgrad als der EOP-Z-P-gebleichte.
- Der Weißgrad ist beim EOP-PAA-P-gebleichten Zellstoff höher als beim EOP-Z-P-gebleichten.
- Die Hemicellulosegehalte der teil- und endgebleichten Zellstoffe bewirken deutliche Unterschiede in den statischen Festigkeiten und der Weiterreißarbeit als dynamische Festigkeit.

- Der EOP-teilgebleichte Zellstoff zeigt im Vergleich der einzelnen Bleichstufen die niedrigsten Werte für statische Festigkeiten und den höchsten Wert für die Weiterreißarbeit. Diese Ergebnisse lassen sich auf den geringen Mannosegehalt in der Außenschicht der Faserwand zurückführen.
- Der peressigsäuregebleichte Zellstoff hat aufgrund des hohen Hemicellulosegehaltes in der Außenschicht hohe statische Festigkeiten. Seine Weiterreißarbeit ist geringer als bei dem EOP-gebleichten Zellstoff.
- Im Vergleich der beiden endgebleichten Zellstoffe hat der EOP-PAA-P-gebleichte Zellstoff sowohl für die statischen Festigkeiten als auch für die Weiterreißarbeit höhere Werte als der EOP-Z-P-gebleichte.

Abschließend ist festzustellen, dass der endgebleichte Zellstoff, der in der zweiten Stufe mit Peressigsäure gebleicht wurde, einen höheren Weißgrad und höhere statische und dynamische Festigkeiten besitzt. Diese Tatsache verdeutlicht den positiven Einfluss dieser Bleichstufe für die Papierherstellung im direkten Vergleich zur Ozonstufe.

Zusätzlich zu den Untersuchungen des Einflusses der Bleichstufen und -abfolgen wurde auch der Einfluss des Aufschlusses geprüft. Hierzu wurden die zwei endgebleichten Sulfitzellstoffe mit einem endgebleichten Sulfatzellstoff verglichen.

- Beim Sulfatzellstoff, bei dem die Chemikalien vom Lumen her angreifen, ist die Primärwand nahezu vollständig erhalten und breiter als beim Sulfitzellstoff, bei dem sie von der Mittellamelle aus wirken.
- Die Untersuchungen der Hemicellulosen verdeutlichen, dass Sulfatzellstoffe infolge des höheren Hemicellulosegehaltes und der höheren Hemicellulosenkonzentration an der Faseroberfläche höhere statische Festigkeiten besitzen.

Aus der vorliegenden Arbeit wird der Einfluss von Aufschluss und Bleichstufen bzw. Bleichabfolgen auf die Zusammensetzung und die Verteilung von Hemicellulosen erkennbar. Durch die erhaltenen Ergebnisse des gebleichten Fichtensulfitzellstoffes bezüglich seiner optischen und mechanischen Eigenschaften wurde so die Möglichkeit zur Optimierung der Bleiche geschaffen.

Um den Einfluss der einzelnen Bleichstufen auf den Abbau der Faserketten noch deutlicher abzuklären, sollte eine Untersuchung der Molmassenverteilung der teilgebleichten Zellstoffe durchgeführt werden.

F. Anhang

F.1 Ergänzende Abbildungen und Grafiken

Abbildung F-1: Mannan-Verteilung über die Faserwand /107/

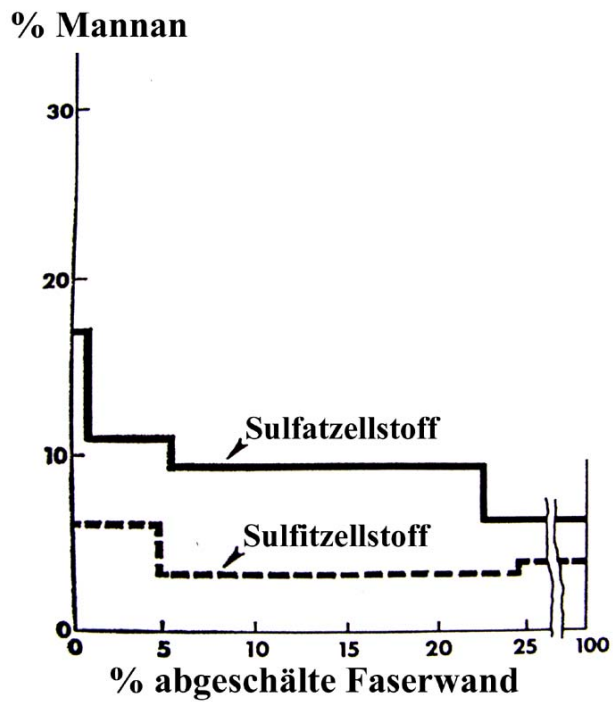
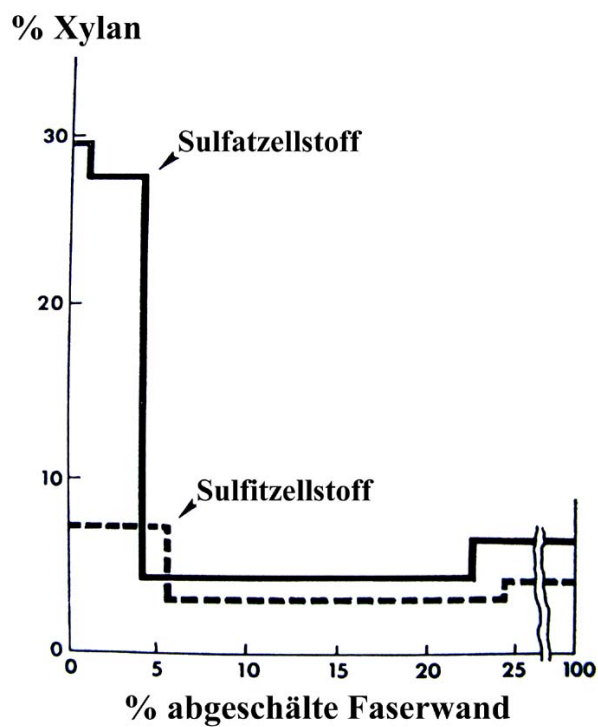


Abbildung F-2: Xylan-Verteilung über die Faserwand /107/



F.2 Hemicellulosenzusammensetzung der Faserrückstände

Tabelle F-1: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände verteilt über die Faser: ungebleichter Zellstoff

Faser	oberste, sichtbare Zellwandschicht	Mannose	Xylose	Arabinose
100,0 %	P	6,4 %	3,8 %	0,01 %
99,2 %		6,0 %	3,6 %	0,01 %
99,1 %	S1	5,9 %		0,01 %
98,9 %		6,1 %		0,01 %
97,1 %		5,8 %		0,01 %
97,0 %		5,8 %		0,01 %
96,3 %	S1	5,9 %	3,5 %	0,01 %
94,3 %	S1	5,9 %	3,6 %	0,00 %
92,2 %	S2, Teile S1	5,9 %	3,4 %	0,01 %
86,6 %	S2	5,9 %	3,1 %	0,01 %

Tabelle F-2: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände über die Faser: EOP- gebleichter Zellstoff

Faser	Oberste, sichtbare Zellwandschicht	Mannose	Xylose	Arabinose
100,0 %	P	5,9 %	3,6 %	0,02 %
99,5 %		5,9 %	2,8 %	0,01 %
99,1 %		5,7 %	2,9 %	0,01 %
95,9 %	S1	5,8 %	3,0 %	0,00 %
95,4 %	S1	5,8 %	3,0 %	0,01 %
93,7 %	S2	5,8 %	3,0 %	0,01 %
90,3 %		5,8 %	2,9 %	0,01 %
76,9 %		5,8 %	2,7 %	0,01 %

Tabelle F-3: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände über die Faser: Z-gebleichter Zellstoff

Faser	Oberste, sichtbare Zellwandschicht	Mannose	Xylose	Arabinose
100,0 %	S1, teilweise P	6,0 %	3,4 %	0,00 %
99,6 %		5,8 %	3,2 %	0,01 %
98,1 %		5,7 %	3,3 %	0,00 %
96,5 %	S1		3,3 %	0,00 %
92,1 %	S1	5,8 %	3,3 %	0,01 %
90,7 %	S2	5,9 %	3,1 %	0,00 %
89,2 %	S2	5,8 %	3,1 %	0,00 %

Tabelle F-4: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände über die Faser: PAA-gebleichter Zellstoff

Faser	oberste, sichtbare Zellwandschicht	Mannose	Xylose	Arabinose
100,0 %	P	6,5 %	3,7 %	0,03 %
98,1 %	S1	5,9 %	3,4 %	0,01 %
97,2 %		5,9 %	3,2 %	0,02 %
94,9 %	S1	5,9 %	3,3 %	0,02 %
94,5 %		5,7 %	3,3 %	0,02 %
92,4 %	S1,S2	5,9 %	3,4 %	0,02 %

Tabelle F-5: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände über die Faser: EOP-Z-P- gebleichter Zellstoff

Faser	Oberste, sichtbare Zellwandschicht	Mannose	Xylose	Arabinose
100,0 %	S1, teilweise P	5,7 %	3,2 %	0,00 %
96,9 %	S1	5,8 %	3,3 %	0,01 %
96,3 %	S1	5,8 %	3,3 %	0,01 %
96,1 %	S1, (S2)	5,6 %	3,0 %	0,01 %
96,0 %	S1	5,6 %	3,3 %	0,01 %
95,7 %	S1, S2	5,9 %	3,4 %	0,01 %
95,1 %	S2	5,4 %	2,8 %	0,01 %
91,3 %	S2	5,7 %	2,8 %	0,01 %
90,0 %	S2	5,5 %	2,9 %	0,01 %
81,1 %		5,5 %	2,8 %	0,01 %
77,4 %		5,4 %	2,6 %	0,02 %

Tabelle F-6: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände über die Faser: EOP-PAA-P- gebleichter Zellstoff

Faser	Oberste, sichtbare Zellwandschicht	Mannose	Xylose	Arabinose
100,0 %	S1, teilweise P	5,9 %	3,5 %	0,00 %
99,2 %		5,9 %		0,01 %
96,3 %	S1	6,0 %	3,4 %	0,01 %
95,5 %	S1	5,7 %	3,4 %	0,01 %
93,4 %	S1	5,7 %	3,1 %	0,01 %
93,2 %	S1	5,9 %	3,2 %	0,02 %
92,8 %	S2	5,7 %	3,2 %	0,01 %
91,8 %	S2	5,9 %	3,4 %	0,01 %
88,9 %		5,7 %	2,7 %	0,01 %
79,2 %		5,4 %	2,4 %	0,01 %
75,0 %		5,5 %	2,4 %	0,01 %

F.3 Papierprüfung/ Daten

F.3.1 Scheinbare Blattdichte

Tabelle F-7: Messwerte: Dimensionseigenschaften (ungebleichter, einstufig gebleichter und endgebleichter Zellstoff, auf 30°SR interpoliert)

	scheinbare Blattdichte [g/cm ³]
ungebleichter FiSi	0,82
EOP	0,80
Z	0,82
PAA	0,84
EOP-Z-P	0,83
EOP-PAA-P	0,81

F.3.2 Optische Eigenschaften

Tabelle F-8: Messwerte: optische Eigenschaften (ungebleichter, einstufig gebleichter und endgebleichter Zellstoff, auf 30°SR interpoliert)

	R 457 [%]	Opazität [%]	Transparenz [%]
ungebleichter FiSi	49,8	78,3	38,9
EOP	66,4	72,6	39,0
PAA	63,3	70,9	41,5
Z	55,3	76,4	39,0
EOP-Z-P	80,1	69,9	38,2
EOP-PAA-P	81,5	69,8	37,9

F.3.3 Mechanische Eigenschaften

Tabelle F-9: Messwerte: statische und dynamische Eigenschaften (ungebleichter, einstufig gebleichter und endgebleichter Zellstoff, auf 30°SR interpoliert)

	Zugfestigkeit [kN/m ²]	Reißlänge [km]	Bruchspannung [%]/ Bruchdehnung [mm]	Weiterreißarbeit [m Nm/m]	Berstfestigkeit [kPa]
ungebleichter FiSi	6,237	8,0	2,0	1260,3	374,4
EOP	5,522	7,0	2,2	1450,1	353,0
PAA	6,387	8,0	2,3	1308,8	402,0
Z	6,003	7,5	2,3	1179,2	354,5
EOP-Z-P	4,769	6,1	1,9	1025,0	256,6
EOP-PAA-P	5,135	6,6	2,1	1104,4	285,5

G. Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
AOX	an Aktivkohle adsorbierbare organische Halogenverbindungen
D	Chlordioxid
DIN/ DIN EN/ DIN EN ISO	Deutsche Industrienorm, Deutsches Institut für Normung e.V.
DP	Degree of Polymerisation/ Polymerisationsgrad
ECF	Elementarchlorfrei
E-modul	Elastizitätsmodul
EOP-Stufe	Peroxidverstärkte Sauerstoffstufe
FiSi	Fichtensulfitzellstoff
HPLC	high performance liquid chromatography
ISO	International standard organisation
LCMS	liquid chromatography mass spectrometer
Lutro	Lufttrocken
O	Sauerstoffstufe
OH-Gruppen	Hydroxyl-Gruppen
Otro	Ofentrocken
P/ P-Wand	Primärwand
PAA	Peressigsäure
PO	Sauerstoff verstärkte Peroxid Bleiche
PPE	Phenylpropaneinheiten
Q	Komplexbildner
REM	Rasterelektronenmikroskop
S1/ S1-Wand	Sekundärwand S1
S2/ S2-Wand	Sekundärwand S2
SEC	Size-Exclusion-Chromatography
SR	Schopper-Riegler
TCF	Totalchlorfrei
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
ungebl.	ungebleicht
Z-Stufe	Ozonstufe

H. **Abbildungs- und Tabellenverzeichnis**

Abbildungsverzeichnis

Abbildung B-1: Schema der Holzkomponenten /44/	3
Abbildung B-2: Molekulare Struktur der Cellulose /91/	4
Abbildung B-3: Intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in Anlehnung an (A) Machessault, Liang /108/ und (B) Blackwell et al. /11/	4
Abbildung B-4: Veränderung der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Celluloseoberflächen bei Dehydrierung /44/	5
Abbildung B-5: Micellenmodell /91/	6
Abbildung B-6: Strukturformel des O-Acetyl-Galactoglucomannans im Nadelholz /44/	7
Abbildung B-7: Strukturformel des Arabino-4-O-Methylglucuronoxylans im Nadelholz /44/	8
Abbildung B-8: Phenylpropaneinheiten des Lignins	8
Abbildung B-9: Fasermmodell der Tracheide /44/	10
Abbildung B-10: Verteilung der chemischen Zusammensetzung von Nadelholz innerhalb der Zellwandschichten /115/	11
Abbildung B-11: Vereinfachtes Verfahrensschema des Sulfatprozesses	13
Abbildung B-12: Bildung eines Chinomethids durch alkalische Spaltung einer α -Aryl-Ether- Bindung in einer phenolischen Lignineinheit in Anlehnung an Gierer 1980 /55/	14
Abbildung B-13: Spaltung von β -Aryl-Ether-Bindungen in Anlehnung an Gierer 1980 /55/	14
Abbildung B-14: Schema der Peeling-Reaktion /44/	15
Abbildung B-15: Verteilung des DP bei Kiefernulfatzellstoff /9/	17
Abbildung B-16: Vereinfachtes Verfahrensschema des Sulfitprozesses	18
Abbildung B-17: Ligninreaktionen beim sauren Sulfitverfahren nach Stenius /132/	18
Abbildung B-18: Mechanismus der sauren Hydrolyse von glykosidischen Bindungen nach Philipp /116/	19
Abbildung B-19: Verteilung des DP bei Fichtensulfitzellstoff /9/	20
Abbildung B-20: Autoxidation - Kettenreaktionen nach /65/, /66/	22
Abbildung B-21: Elektrophile Addition von Sauerstoff an phenolische Lignineinheiten /57/	23
Abbildung B-22: Intramolekularer nucleophiler Angriff des Peroxyanions /57/	23
Abbildung B-23: Reaktionen des schwermetall-induzierten Zerfalls nach Gratzl /66/	24
Abbildung B-24: Reaktionen von aromatischen Strukturen und Seitenkettenstrukturen mit Hydroxylradikalen nach Gierer /58/	24
Abbildung B-25: Reaktionen von aromatischen Strukturen und ringkonjugierten Strukturen mit Hydroxylradikalen nach Gierer /58/	25
Abbildung B-26: Oxidation reduzierender Endgruppen in der alkalischen Sauerstoffbleiche /65/	26
Abbildung B-27: Oxidative Spaltung der Kohlenhydrate durch Hydroxylradikale nach Gierer /58/	26
Abbildung B-28: Mesomere Formen des Ozonmoleküls /65/	26
Abbildung B-29: Reaktionen des Ozons mit aromatischen Strukturen /65/	27
Abbildung B-30: Ozonisierung von Alkohol-, Aldehyd- und glykosidischen Strukturen /65/	27
Abbildung B-31: Radikalische Reaktionen von Ozon /58/	28
Abbildung B-32: Addition von Hydroperoxidanionen /126/	30
Abbildung B-33: Strukturvergleich zwischen Peressigsäure und Wasserstoffperoxid /21/	32
Abbildung B-34: Beispiele für elektrophiles und nucleophiles Verhalten von Peressigsäure /21/	32
Abbildung B-35: Mögliche Reaktion der Ringöffnung am Lignin /21/	33
Abbildung B-36: Schema des chemischen Abschälens in Anlehnung an Luce /107/	35
Abbildung B-37: Verteilung der Hemicellulosen bei Kiefernulfatzellstoff /10/	36

Abbildung B-38: Verteilung der Hemicellulosen bei Fichtensulfitzellstoff /10/	36
Abbildung B-39: Ligninverteilung in der Zellwand von Fichtenholz und nach dem Aufschluss /80/	37
Abbildung B-40: Vergleich der Reißlänge vor und nach der chemischen Abschälung /10/ ...	40
Abbildung B-41: Vergleich des Tear-Index vor und nach der chemischen Abschälung /10/..	40
Abbildung C-1: Vorschrift zur Herstellung einer in Cuoxam gelösten Zellstoffprobe.....	44
Abbildung C-2: Schema der modifizierten Arbeitsvorschrift der Hydrolyse	46
Abbildung C-3: Arbeitsweise bei der Bestimmung der Hemicellulosenverteilung über die Faserwand.....	48
Abbildung C-4: Modifizierte Arbeitsvorschrift zum chemischen Abschälen.....	49
Abbildung C-5: Schema zur Messung der Molmassenverteilung.....	50
Abbildung C-6: Mahlkurven des ungebleichten und der gebleichten Sulfitzellstoffe	51
Abbildung D-1: Faseroberfläche des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes ($\kappa = 14,8$)/ Primärwand	56
Abbildung D-2: Faseroberfläche des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes ($\kappa = 14,8$)/ S1-Wand	56
Abbildung D-3: Faseroberfläche des EOP gebleichten Zellstoffes ($\kappa = 7,5$)/ Primärwand.....	57
Abbildung D-4: Faseroberfläche des Ozon-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 7,9$)/ S1-Wand	57
Abbildung D-5: Faseroberfläche des PAA-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 8,2$)/ Primärwand	58
Abbildung D-6: Oberfläche der abgeschälten Probe des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes: 0,9 % abgeschält.....	60
Abbildung D-7: Oberfläche der abgeschälten Probe des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes: 7,8 % abgeschält.....	60
Abbildung D-8: Oberfläche der abgeschälten Probe des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes: 7,8 % abgeschält.....	61
Abbildung D-9: Oberfläche der abgeschälten Probe des ungebleichten Fichtensulfitzellstoffes: 13,4 % abgeschält.....	61
Abbildung D-10: Hemicellulosenverteilung über den Faserquerschnitt des ungebleichten Zellstoffes	62
Abbildung D-11: Mannoseverteilung über den Faserquerschnitt - Bleichstufen.....	64
Abbildung D-12: Xyloseverteilung über den Faserquerschnitt - Bleichstufen	64
Abbildung D-13: Optische Eigenschaften (Werte auf 30°SR interpoliert).....	65
Abbildung D-14: Entwicklung der Zugfestigkeit mit dem Mahlgrad: Bleichstufen	66
Abbildung D-15: Zugfestigkeit und Reißlänge (Werte auf 30°SR interpoliert)	67
Abbildung D-16: Bruchkraft (Werte auf 30°SR interpoliert)	67
Abbildung D-17: Entwicklung der Berstfestigkeit mit dem Mahlgrad: Bleichstufen	68
Abbildung D-18: Berstfestigkeit (Werte auf 30°SR interpoliert)	68
Abbildung D-19: E-modul (Werte auf 30°SR interpoliert).....	69
Abbildung D-20: Entwicklung der Weiterreißarbeit mit dem Mahlgrad: Bleichstufen.....	69
Abbildung D-21: Weiterreißarbeit (Werte auf 30°SR interpoliert)	70
Abbildung D-22: Faseroberfläche eines EOP-Z-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 3,8$)/ S1-Wand	72
Abbildung D-23: Faseroberfläche eines EOP-PAA-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 4,8$)/ S1-Wand	73
Abbildung D-24: Faseroberfläche eines EOP-Z-P-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 1,9$)/ Primärwand	73
Abbildung D-25: Faseroberfläche eines EOP-Z-P-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 1,9$)/ S1-Wand	74
Abbildung D-26: Faseroberfläche eines EOP-PAA-P-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 2,5$)/ Primärwand	74

Abbildung D-27: Faseroberfläche eines EOP-PAA-P-gebleichten FiSi-Zellstoffes ($\kappa = 2,5$)/ S1-Wand.....	75
Abbildung D-28: Mannoseverteilung der EOP-Z-P und EOP-PAA-P-gebleichten Zellstoffe	77
Abbildung D-29: Xyloseverteilung der EOP-Z-P und EOP-PAA-P-gebleichten Zellstoffe ...	77
Abbildung D-30: Molmassenverteilung.....	79
Abbildung D-31: Optische Eigenschaften der endgebleichten Zellstoffe (Werte auf 30°SR interpoliert).....	80
Abbildung D-32: Zugfestigkeit und Reißlänge (Werte auf 30°SR interpoliert).....	81
Abbildung D-33: Bruchkraft (Werte auf 30°SR interpoliert)	81
Abbildung D-34: Berstfestigkeit (Werte auf 30°SR interpoliert)	81
Abbildung D-35: E-modul (Werte auf 30°SR interpoliert).....	82
Abbildung D-36: Weiterreißarbeit (Werte auf 30°SR interpoliert)	82
Abbildung D-37: Faseroberfläche der vollgebleichten low-solid-Sulfatzellstoffes/ Primärwand	84
Abbildung D-38: Mannose- und Xyloseverteilung über den Faserquerschnitt: Low-Solid	85
Abbildung D-39: Arabinose- und Galactoseverteilung über den Faserquerschnitt: Low-Solid	86
Abbildung F-1: Mannan-Verteilung über die Faserwand /107/	V
Abbildung F-2: Xylan-Verteilung über die Faserwand /107/	V

Tabellenverzeichnis

Tabelle B-1: Chemische Bestandteile von Holz /44/	3
Tabelle B-2: Zuckerzusammensetzung in europäischen Hölzern /122/	6
Tabelle C-1: Reaktionsbedingungen der EOP-Stufe.....	41
Tabelle C-2: Reaktionsbedingungen der Z-Stufe.....	42
Tabelle C-3: Reaktionsbedingungen der PAA-Stufe	42
Tabelle C-4: Reaktionsbedingungen der Z-Stufe.....	43
Tabelle C-5: Reaktionsbedingungen der Wasserstoffperoxidstufe.....	43
Tabelle C-6: Werte der Testreihe	47
Tabelle C-7: Standardabweichung der Monosaccharide bei der Bestimmung der Hemicellulosenzusammensetzung	47
Tabelle C-8: SR-Werte des ungebleichten und der gebleichten Zellstoffe.....	52
Tabelle C-9: Einfluss der Dimensionseigenschaften auf weitere Papiereigenschaften	52
Tabelle D-1: Kappa-Zahl und Viskosität: ungebleichte und teilgebleichte Proben.....	55
Tabelle D-2: Hemicellulosenzusammensetzung: ungebleichte und teilgebleichte Proben.....	58
Tabelle D-3: Zuordnung der Zellwandschichten der Faserrückstände: Bleichfolgen.....	62
Tabelle D-4: Kappa-Zahl- und Weißgrad-Differenz zum ungebleichten Zellstoff.....	65
Tabelle D-5: Messwerte des ungebleichten und der gebleichten Zellstoffe	72
Tabelle D-6: Hemicellulosenzusammensetzung: Vergleich der Bleichsequenzen	75
Tabelle D-7: Zuordnung der Zellwandschichten der Faserrückstände: Bleichsequenzen	76
Tabelle D-8: Mittel der Molmassen und Polymerisationsgrad (DP_w)	78
Tabelle D-9: Vergleich DP_w und Viskosität	79
Tabelle D-10: Hemicellulosenzusammensetzung der Sulfit- und Sulfatzellstoffe	85
Tabelle D-11: Zuordnung der Zellwandschichten der Faserrückstände: Sulfatzellstoff.....	85
Tabelle D-12: Vergleich der Reißlänge: endgebleichte Zellstoffe (Werte auf 30°SR interpoliert).....	87
Tabelle D-13: dynamische Festigkeiten: endgebleichte Zellstoffe (Werte auf 30°SR interpoliert).....	87
Tabelle F-1: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände verteilt über die Faser: ungebleichter Zellstoff	VI

Tabelle F-2: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände über die Faser: EOP-gebleichter Zellstoff	VI
Tabelle F-3: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände über die Faser: Z-gebleichter Zellstoff	VI
Tabelle F-4: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände über die Faser: PAA-gebleichter Zellstoff	VI
Tabelle F-5: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände über die Faser: EOP-Z-P-gebleichter Zellstoff	VII
Tabelle F-6: Hemicellulosenzusammensetzung der Rückstände über die Faser: EOP-PAA-P-gebleichter Zellstoff	VII
Tabelle F-7: Messwerte: Dimensionseigenschaften (ungebleichter, einstufig gebleichter und endgebleichter Zellstoff, auf 30°SR interpoliert)	VIII
Tabelle F-8: Messwerte: optische Eigenschaften (ungebleichter, einstufig gebleichter und endgebleichter Zellstoff, auf 30°SR interpoliert)	VIII
Tabelle F-9: Messwerte: statische und dynamische Eigenschaften (ungebleichter, einstufig gebleichter und endgebleichter Zellstoff, auf 30°SR interpoliert)	VIII

I. Literaturverzeichnis

- /1/ **B. Alfredsson, L. Gedda, O. Samuelson**
A comparison between alkali cooking of Cellulose and hot alkali treatment of Hydrocellulose,
Svensk Papperstidning 64, Nr. 19, S. 694-698, **1961**
- /2/ **S. I. Andersson, O. Samuelson**
Hypochlorite bleaching of birch xylan,
Svensk Papperstidning 81, Nr. 3, S. 79-84, **1978**
- /3/ **S. I. Andersson, O. Samuelson, M. Ishihara, K. Shimizu**
Strukture of the reducing end-groups in spruce xylan,
Carbohydrate Research 111, Nr. 2, S. 283-288, **1983**
- /4/ **G. E. Annergren, S. A. Rydholm**
On the Behavior of the Hemicelluloses during Sulfite Pulping,
Svensk Papperstidning 62, Nr. 20, S. 737-746, **1959**
- /5/ **G. E. Annergren, S. A. Rydholm, S. Vardheim**
Influence of Raw Material and Pulping Process on the Chemical Composition and Physical Properties of Paper Pulp,
Svensk Papperstidning 66, Nr. 6, S. 196-210, **1963**
- /6/ **S. Asunmaa, W. W. Marteny**
Morphology of Refined Pulps of Southern Pine and Black Ash,
Tappi Journal 46, Nr. 10, S. 613-622, **1963**
- /7/ **P. Axegård**
Principles for Elimination of Shives, Knots and Bark particles during Bleaching of Softwood kraft Pulp,
Svensk Papperstidning 83, Nr. 14, S. 345-351, S. 398-404, **1980**
- /8/ **P. Axegård, U. Jonsson**
Delignification of shives and bark particles after D and CED bleaching by UV microscopy,
Svensk Papperstidning 82, Nr. 10, S. 310-313, **1979**
- /9/ **K. Bachner**
Chemische, morphologische und papiertechnische Charakterisierung von Zellstoffen aus konventionellen und modernen Aufschlussverfahren,
Dissertation, Fakultät für Bau-, Wasser- und Forstwirtschaft, Technische Universität Dresden (Tharandt), **1993**
- /10/ **K. Bachner, K. Fischer, E. Bäucker**
Zusammenhang zwischen Aufbau der Zellwand und Festigkeitseigenschaften bei Faserstoffen von konventionellen und neuen Aufschlussverfahren,
Das Papier 47, S. V30-V40, **1993**

- /11/ **J. Blackwall, F.J. Kolpak, K.H. Gardner**
Cellulose Chemistry and Technology,
ACS-Symp. Series Nr. 48, S. 42, Amer. Chem. Soc., Washington **1977**
- /12/ **A. Blažej**
Chemie des Holzes,
VEB Fachbuchverlag, Leipzig, **1979**
- /13/ **A. Böck, W. Schäfer, D. Zerler**
Papiermacherschule Gernsbach - Prüfung von Papier, Karton und Pappe, Schriftreihe
der Papiermacherschule, Band 5,
Papiermacherschule Gernsbach, **2004**
- /14/ **J. H. Bos, P. Veenstra, H. Verhoeven, P. D. de Vos**
Das Papierbuch - Handbuch der Papierherstellung,
EPN Verlag, ISBN: 90-11-06038-5, **1999**
- /15/ **G. Brunow, I. Kilpeläinen, J. Sipilä, K. Syrjänen, P. Karhunen, H. Setälä, P. Rummakko**
Oxidative Coupling of Phenols and the Biosynthesis of Lignin,
In: N. G. Lewis, S. Sarkanen (Hrsg.) Lignin und Lignin Biosynthesis,
Oxford University Press, S. 131-147, **1998**
- /16/ **G. Centola, D. Borruso**
The Influence of Hemicelluloses on the Beatability of Pulps,
Tappi Journal 50, Nr. 7, S. 344-347, **1967**
- /17/ **C. Chirat, D. Lachenal**
Effects of hydroxyl radicals on cellulose and pulp and their occurrence during ozone
bleaching,
Holzforschung 51, Nr. 2, S. 147-154, **1997**
- /18/ **R. Criegee**
The Course of Ozonization of Unsaturated Compounds,
Rec. of Chem. Progress 18, S. 111-120, **1957**
- /19/ **O. Dahlman, A. Jacobs, J. Sjöberg**
Molecular properties of hemicelluloses located in the surface and inner layers of
hardwood and softwood pulps,
Cellulose 10, S. 325-334, **2003**
- /20/ **O. Dahlmann, J. Sjöberg**
Comparative study of different approaches for analyzing carbohydrates at the surface
of chemical pulp fibres,
Seventh European Workshop on Lignocellulosics and Pulp, S. 111-114, **2002**
- /21/ **T. Delagoutte, D. Lachenal, H. Ledon**
Delignification and bleaching with peracids, Part 1: Comparison with hydrogen
peroxide,
Paperi Ja Puu 81, Nr. 7, S. 506-510, **1999**

- /22/ **J. Devenyns, J. Brandt, F. Desprez, N. Troughton**
TCF-sulfate pulp by bleaching with hydrogen peroxid and peracids – Selective use of peracetic acid in prebleaching,
Wochenblatt für Papierfabrikation 123, Nr. 1, S. 20-25, **1995**
- /23/ **DIN 53 115 - Deutsche Norm**
Prüfung von Papier - Weiterreißprüfung - Brecht-Imset-Verfahren,
Mai **2008**
- /24/ **DIN 53 145-1 - Deutsche Norm**
Prüfung von Papier und Pappe - Messgrundlagen zur Bestimmung des Reflexionsfaktors, Teil 1: Messung an nicht fluoreszierenden Proben,
März **2000**
- /25/ **DIN 53 146 - Deutsche Norm**
Prüfung von Papier und Pappe - Bestimmung der Opazität,
April **2000**
- /26/ **DIN 53 147 - Deutsche Norm**
Prüfung von Papier - Bestimmung der Transparenz,
Januar **1993**
- /27/ **DIN 54 357 - Deutsche Normen**
Prüfung von Zellstoff - Bestimmung der Kappa-Zahl,
August **1978**
- /28/ **DIN 54360 - Deutsche Norm**
Faserstoff - Labormahlung - Jokro-Mühle-Verfahren,
Juli **2004**
- /29/ **DIN EN 20 187 - Deutsche Norm**
Papier, Pappe und Zellstoff - Normklima für die Vorbehandlung und Prüfung und Verfahren zur Überwachung des Klimas und der Probenvorbehandlung,
November **1993**
- /30/ **DIN EN ISO 534 - Deutsche Norm**
Papier und Pappe - Bestimmung der Dicke, der Dichte und des spezifischen Volumens,
Mai **2005**
- /31/ **DIN EN ISO 536 - Deutsche Norm**
Papier und Pappe - Bestimmung der flächenbezogenen Masse,
August **1996**
- /32/ **DIN EN ISO 1924-2 - Deutsche Norm**
Papier und Pappe - Bestimmung von Eigenschaften bei zugförmiger Belastung, Teil 2: Verfahren mit konstanter Dehnungsgeschwindigkeit,
April **1995**
- /33/ **DIN EN ISO 2758 - Deutsche Norm**
Papier - Bestimmung der Berstfestigkeit,
November **2003**

- /34/ **DIN EN ISO 5267-1 - Deutsche Norm**
Faserstoffe - Prüfung des Entwässerungsverhaltens, Teil 1: Schopper-Riegler-Verfahren,
Oktober **2000**
- /35/ **DIN EN ISO 5269-2 - Deutsche Norm**
Faserstoffe - Laborblattbildung für physikalische Prüfungen - Teil 2: Rapit-Köthen-Verfahren,
März **2005**
- /36/ **I. Duchesne, G. Daniel**
Changes in surface ultrastructure of norway spruce fibres during kraft pulping – visualisation by field emission-SEM,
Nordic Pulp and Paper Research Journal 15, S. 54-61, **2000**
- /37/ **D. Eklund, T. Lindström**
Paper Chemistry - An Introduction,
DT Paper Science Publications, Grankulla, Finland, ISBN 952-90-3607-8, **1991**
- /38/ **E. Elöd et al.**
Zur Kenntnis des Acetylierungsvorgangs von Cellulosefasern,
Angewandte Chemie 47, S. 465-468, **1934**
- /39/ **T. Ericsson, G. Petersson, O. Samuelson**
Galacuronic Acid Groups in Birch Xylan,
Wood Science and Technology 11, S. 219-223, **1977**
- /40/ **T. Eriksson, J. Gierer**
Studies of ozonation of structural elements in residual kraft lignins,
Journal of wood chemistry and technology 5, Nr.1, S. 53-58, **1985**
- /41/ **O. Eriksson, B. O. Lindgren**
About the Linkage between Lignin and Hemicelluloses in Wood
Svensk Papperstidning 80, Nr. 2, S. 59-63, **1977**
- /42/ **D. Fengel**
Isolierung, Charakterisierung und Struktur von Polyosen,
Das Papier 37, Nr. 12, S. 582-591, **1983**
- /43/ **D. Fengel, M. Przyklenk**
Studies on the supermolekular structure of cell wall components, Part 4: Composition of the fractions from ion exchange chromatography,
Svensk Papperstidning 78, Nr. 17, S. 617-620, **1975**
- /44/ **D. Fengel, G. Wegener**
Wood,
Walter de Gruyter Verlag, Berlin-New York, ISBN 3-11-012059-3, **1989**
- /45/ **D. Fengel, G. Wegener, A. Heizmann, M. Przyklenk**
Trifluoressigsäure zur schnellen und schonenden Hydrolyse von Cellulose und anderen Polysacchariden,
Holzforschung 31, Nr. 3, S. 65-71, **1977**

- /46/ **D. Fengel, G. Wegener, A. Heizmann, M. Przyklenk**
Analyse von Holz und Zellstoff durch Totalhydrolyse mit Trifluoressigsäure,
Cellulose Chemistry and Technology 12, S. 31-37, **1978**
- /47/ **O. Franzon, O. Samuelson**
Degradation of Cellulose by Alkali Cooking,
Svensk Papperstidning 60, Nr. 23, S. 872-877, **1957**
- /48/ **M. Freese, I. Schmidt, K. Fischer**
Hemicellulose Composition in the Outer Cell Wall Layers of Paper Grade and
Dissolving Pulp,
Macromolecular Symposia 232 (Hemicelluloses), S. 13-18, **2006**
- /49/ **K. Freudenberg, H. Schlüter**
Intermediates in the formation of Lignin,
Chemische Berichte 88, S. 617-625, **1955**
- /50/ **A. Frey-Wyssling**
Die pflanzliche Zellwand,
Springer-Berlin, Göttingen, Heidelberg, **1959**
- /51/ **A. Fuhrmann, R. Rautonen, X.-L. Li**
Effects of ECF and TCF bleaching sequences on the properties of softwood kraft pulp,
Int. Pulp Bleaching Conf., Washington D.C., Book 1, S. 71-79, 14.-18. April, **1996**
- /52/ **G. Gellerstedt**
The Reactions of Lignin during Sulfite Pulping,
Svensk Papperstidning 79, Nr. 16, S. 537-543, **1976**
- /53/ **G. Gellerstedt, I. Pettersson**
Chemical aspects of hydrogen peroxide bleaching, Part 2: The bleaching of kraft pulp,
Journal of wood chemistry and technology 2, Nr. 3, S. 231-250, **1982**
- /54/ **J. Gierer**
The Reactions of Lignin during Pulping,
Svensk Papperstidning 73, Nr. 18, S. 571-596, **1970**
- /55/ **J. Gierer**
Chemical Aspects of Kraft Pulping,
Wood Science and Technology 14, S. 241-266, **1980**
- /56/ **J. Gierer**
Chemical Aspects of Delignification,
Proceedings Ekman-Days, Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Stockholm,
Vol. 2, S. 12-17, **1981**
- /57/ **J. Gierer**
The Chemistry of Delignification, Part I/ II,
Holzforschung 36, Nr. 1, S. 43-51, Nr. 2, S. 55-64, **1982**

- /58/ **J. Gierer**
Formation and involvement of superoxide and hydroxyl radicals in TCF-bleaching processes: a review,
Holzforschung 51, Nr. 1, S. 34-46, **1997**
- /59/ **J. Gierer, F. Imsgard**
The reactions of lignin with oxygen and hydrogen peroxide in alkaline media,
Svensk Papperstidning 80, S. 510-518, **1977**
- /60/ **J. Gierer, S. Ljunggren**
The Reactions of Lignin during Sulfate Pulping, Part 16: The Kinetics of the Cleavage of β -arylether linkages in structures containing carbonyl groups,
Svensk Papperstidning 82, Nr. 3, S. 71-81, **1979**
- /61/ **J. Gierer, I. Norén**
Beiträge zur Chemie des alkalischen Holzaufschlusses,
Das Papier 35, Nr. 10A, S. V18-24, **1981**
- /62/ **M. Goliath, B. O. Lindgren**
Reactions of Thiosulphate during sulphite cooking, Part 2, Mechanism of thiosulphate sulphidation of vanillyl alcohol,
Svensk Papperstidning 64, Nr. 12, S. 469-471, **1961**
- /63/ **D. A. I. Goring**
Some Aspects of the Topochemistry of Lignin in Softwood and Hardwoods,
Proceedings Ekman-Days, Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Stockholm, S. 3-10, **1981**
- /64/ **D. A. I. Goring**
Reactions of Thiosulphate during Sulphite Cooking,
Svensk Papperstidning 64, Nr. 12, S. 469-471, **1961**
- /65/ **J. S. Gratzl**
Abbaureaktionen von Kohlenhydraten und Lignin durch chlorfreie Bleichmittel – Mechanismen sowie Möglichkeiten der Stabilisierung,
Das Papier 41, S. 120-130, **1987**
- /66/ **J. S. Gratzl**
Die chemischen Grundlagen der Zellstoffbleiche mit Sauerstoff, Wasserstoffperoxid und Ozon – ein kurzer Überblick,
Das Papier 46, Nr. 10A, S. V1-V8, **1992**
- /67/ **D. Grosser**
Die Hölzer Mitteleuropas - Ein mikroskopischer Lehratlas,
Berlin, Heidelberg, New York: Springer, ISBN: 3-540-08096-1, ISBN: 0-387-08096-1, **1977**
- /68/ **J. Gullichsen, C.-J. Fogelholm**
Papermaking Science and Technology - Book 6A - Chemical Pulping,
Helsinki: Fapet Oy, ISBN 952-5216- 00-4, ISBN 925-5216-06-3, **2000**

- /69/ **H.-L. Hardell, U. Westermarck**
The Carbohydrate Composition of the outer Cell Walls of Spruce Fibers,
Proceedings Ekman-Days, Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Stockholm,
S. 32-34, **1981**
- /70/ **P. Hoffmann, R. Patt**
Zum Einfluss des Hemicellulosegehaltes auf technische Eigenschaften von
Zellstoffen,
Das Papier 32, Nr. 9, S. 385-390, **1978**
- /71/ **D. N.-S. Hon, N. Shiraishi**
Wood and Cellulosic Chemistry,
Marcel Dekker, New York, ISBN 0-8247-8304-2, **1990**
- /72/ **G. Jayme, D. Fengel**
Beobachtungen an Ultradünnschnitten von Fichtenholz,
Holz als Roh- und Werkstoff, 19, Nr. 2, S. 50-55, **1961a**
- /73/ **G. Jayme, D. Fengel**
Beitrag zur Kenntnis des Feinbaus der Fichtenholztracheiden,
Holzforschung 15, Nr. 4, S. 97-102, **1961b**
- /74/ **G. Jayme, H. Gessler**
Beiträge zur Kenntnis der Sulfatzellstoffe mit biologischen Eigenschaften –
Morphologie und Quellungszustand,
Das Papier 17, S. 5-14, **1963**
- /75/ **G. Jayme, G. Hunger**
Die Oberflächen ungebleichter Fichtensulfat- und Sulfitzellstoffe im
elektronenmikroskopischen Bild,
Holz als Roh- und Werkstoff, 13, Nr. 6, S. 212-215, **1955**
- /76/ **G. Jayme, G. Hunger**
Die Faser-zu-Faser-Bindung des Papierblattgefüges im elektronenoptischen Bild,
Das Papier 11, Nr. 4, S. 140-145, **1957**
- /77/ **G. Jayme, G. Hunger**
Das elektronenoptische Raumbild von Zellstoff und Papier,
Das Papier 14, Nr. 10A, S. 549-533, **1960**
- /78/ **G. Jayme, E. Koburg**
Beitrag zum Feinbau von Buchenholz-Zellstoff-Fasern – Der veränderliche
Durchmesser der Mikrofibrillen,
Das Papier 11, Nr. 19/20, S. 443-445, **1957**
- /79/ **G. Jayme, E. Koburg**
Über den elektronenoptisch bestimmten Durchmesser der Mikrofibrillen von
Laubholzzellelementen,
Holzforschung 13, Nr. 2, S. 37-43, **1959**

- /80/ **G. Jayme, A. von Koeppen**
Strukturelle und chemische Unterschiede zwischen Sulfit- und Sulfatzellstoffen,
Das Papier 4, S. 373-378, S. 415-420, S. 455-462, **1950**
- /81/ **A.-S. Jääskeläinen, K. Poppius-Levin**
Chemical changes in residual lignin structure during peroxyacetic acid delignification
of softwood kraft pulp,
Nordic Pulp and Paper Research Journal 14, Nr. 2, S. 116-122, **1999**
- /82/ **A.-S. Jääskeläinen, K. Poppius-Levin**
Kinetics of delignification and hexsenuronic acid decomposition during kraft pulp
bleaching with peroxyacetic acid,
Nordic Pulp and Paper Research Journal 15, Nr. 2, S. 142-149, **2000**
- /83/ **A.-S. Jääskeläinen, K. Poppius-Levin, J. Sundquist**
Kraft pulp delignification with peroxy compounds,
Paperi Ja Puu 82, Nr. 4, S. 257-263, **2000**
- /84/ **J. Jäkärä, A. Paren, J. Nyman, KemiraChemicals Oy**
Production and use of different peracids in chemical pulp bleaching,
Paperi Ja Puu 80, Nr. 4, S. 281-287, **1998**
- /85/ **M. H. Johansson, O. Samuelson**
Reducing End Groups in Birch Xylan and their Alkaline Degradation,
Wood Science and Technology 11, S. 251-263, **1977**
- /86/ **G. Kang, Y. Zhang, Y. Ni, A. R. P. van Heiningen,**
Influence of lignins on the degradation of cellulose during ozone treatment,
Journal of wood chemistry and technology 15, Nr. 4, S. 413-430, **1995**
- /87/ **O. Kallmes**
Distribution of the Constituents across the Wall of unbleached Spruce Sulfite Fibers,
Tappi Journal 43, Nr. 2, S. 143-153, **1960**
- /88/ **J. E. King, A.P.R. van Heiningen**
Effect of pulp species and pretreatment on the rates of delignification and cellulose
degradation during ozone bleaching,
Pulp and Paper Canada 104, Nr. 10, S. T 247, **2003**
- /89/ **W. Klauditz**
Zur biologisch-mechanischen Wirkung der Cellulose und Hemicellulose im
Festigungsgewebe der Laubhölzer,
Holzforschung 11, Nr. 4, S. 110-116, **1957**
- /90/ **D. Klemm, B. Philipp, T. Heinze, U. Heinze, W. Wagenknecht**
Comprehensive Cellulose Chemistry, Vol. 1 – Fundamentals and Analytical Methods,
WILEY-VCH-Verlag, **1998**
- /91/ **H. A. Krässig**
Cellulose - Structure, Accessibility and Reactivity, polymer Monographs – Vol. 11,
Gordon and Breach Science Publishers, **1993**

- /92/ **T. Krause**
Der Einfluss des Aufschlussgrades auf einige Eigenschaften ungebleichter Fichten-Sulfat- und –Sulfitzellstoffe,
Das Papier 23, Nr. 5, S. 266-272, **1969**
- /93/ **T. Krause**
Auslegung chemischer und physikalischer Kennzahlen von Papierfaserstoffen,
Das Papier 26, Nr. 8, S. 409-412, **1972**
- /94/ **T. Kuntzsch**
Veränderung von Nadelholz-Sulfatzellstoff während der Bleiche in der Zellstoff und Papierfabrik Rosenthal GmbH,
Masterarbeit, TU-Dresden, Institut für Holz- und Pflanzenchemie, **2007**
- /95/ **D. Lachenal, T. Delagoutee**
Effect of peracids on lignin – application to bleaching,
4th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Stresa, Italy, S. 203-210, **1996**
- /96/ **J. Laine, P. Stenius**
Effect of charge on the fibre and paper properties of bleached industrial kraft pulp,
Paperi Ja Puu 79, S. 257-266, **1997**
- /97/ **P. W. Lange**
The Distribution of Lignin in the Cell Wall of Normal and Reaction Wood from Spruce and a few Hardwoods,
Svensk Papperstidning 57, Nr. 15, S. 525-532, **1954**
- /98/ **P. Lengyel, S. Morvay**
Chemie und Technologie der Zellstoffherstellung,
Güntter-Straib Verlag, Biberach/ Riss, **1973**
- /99/ **B. Leopold, J.L. Thorpe**
Effect of pulping on strength properties of dry and wet pulp fibres from Norway spruce,
Tappi Journal 51, Nr. 7, S. 304-308, **1968**
- /100/ **B. Leopold, S. K. R. Moulik**
Mechanical degradation of chemical wood pulps,
Tappi Journal 51, Nr. 8, S. 334-339, **1968**
- /101/ **J.-E. Levlin, L. Söderhjelm**
Papermaking Science and Technology - Book 17 - Pulp and Paper Testing,
Helsinki: Fapet Oy, ISBN 952-5216- 00-4, ISBN 925-5216-17-9, **1999**
- /102/ **N. Liebergott**
Peracid delignification and bleaching of chemical pulps, Part I: Delignification, Part II: Oxidation,
Pulp and Paper Canada 97, Nr. 2, Nr. 3, T 45, S. 21-26, S. 73-76, **1996**
- /103/ **N. Liebergott, A. B. van Lierop, A. Skothos**
Survey of the use of ozone in bleaching pulps, Part I,
Tappi Journal 75, Nr. 1, S. 145-152, **1992**

- /104/ **B. Lindberg**
Alkaline Hydrolysis of Glycosidic Bonds,
Svensk Papperstidning 59, Nr. 15, S. 531-534, **1956**
- /105/ **C-A. Lindholm**
Effect of pulp consistency and pH in ozone bleaching, Part 3: bleaching of oxygen
delignified kraft pulp,
Nordic Pulp and Paper Research Journal 3, Nr. 1, S. 44-50, **1988**
- /106/ **Å. Lindner, J. P. Roubroeks, P. Gatenholm**
Effect of Ozonation on Assembly of Xylan
Holzforschung 57, Nr. 5, S. 496-502, **2003**
- /107/ **E. Luce**
Radial Distribution of Properties through the Cell Wall,
Pulp and Paper Canada 65, S. T419-T423, **1964**
- /108/ **R. H. Marchessault, C.Y. Liang**
Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides, III: Mercerized Cellulose,
J. Polymer Sci. 43, S. 71-84, **1960**
- /109/ **H. Meier**
Über den Zellwandabbau durch Holzvermorschungspilze und die submikroskopische
Struktur von Fichtentracheiden und Birkenholzfasern,
Holz als Roh- und Werkstoff, Nr. 13, S. 323, **1955**
- /110/ **H. Meier, K. C. B. Wilkie**
The Distribution of Polysaccharides in the Cell-Wall of Tracheides of Pine (*Pinus
silvestris* L.),
Holzforschung 13, S. 177-182, **1959**
- /111/ **K. Mey**
Bleiche von Sulfitzellstoff hoher Ausbeute mit Ozon,
Diplomarbeit, TU-Dresden, Institut für Holz- und Pflanzenchemie, **2003**
- /112/ **A. J. Mian, T. E. Timell**
Ginkgo biloba. III, Constitution of a glucamannan from the wood,
Svensk Papperstidning 63, S. 884-888, **1960**
- /113/ **U. Molin, A. Teder**
Importance of cellulose/ hemicellulose-ration for pulp strength,
Nordic Pulp and Paper Research Journal 17, S. 14-19, 28, **2002**
- /114/ **D. B. Mutton**
Cellulose Chemistry,
Pulp and Paper Canada 65, Nr. 2, S. T41-T51, **1964**

- /115/ **A. J. Panshin, C. De Zeeuw**
Textbook of Wood Technology, Fourth Edition,
New York: McGraw Hill **1980**
- Zitiert in: **R. Wagenführ**, Anatomie des Holzes, 4. neubearbeitete Auflage,
VEB Fachbuchverlag Leipzig, S. 158, **1989**
- /116/ **B. Philipp, D. C. Dan, H.-P. Fink, U. Kasulke, F. Loth**
Comparative studies in acid and enzymic hydrolysis of cellulose of different structure,
Plaste und Kautschuk 28, Nr. 9, S. 481-485, **1981**
- /117/ **B. Philipp, K. Liu**
distribution of substituents in fibrous cellulose xanthate and viscose,
Faserforschung und Textiltechnik 10, S. 555-562, **1959**
- /118/ **K. Poppius-Levin, A.-S. Jääskeläinen, J. Sundquist**
Delignification of oxygen-treated softwood kraft pulp by different peroxy compounds,
4th Eur. Workshop on Lignocellulosics and Pulp, Stresa, Italy, S. 216-222, **1996**
- /119/ **A. R. Procter, W. Q. Yean, D. A. I. Goring**
The Topocheistry of Delignification in Kraft and Sulphite Pulping of Spruce Wood,
Pulp and Paper Canada 68, Nr. 9, S. T445-T453, **1967**
- /120/ **L. T. Purina, W. S. Gromow, A. P. Treimanis**
Lignin- und Hemicelluloseverteilung in den Faserwänden von Sulfatzellstoffen aus
Kiefer
Chimija Drewesiny, Nr. 5, S. 53-59, **1979**
- /121/ **L. T. Purina, A. P. Treimanis, W. S. Gromow, J. A. Gugin, I. S. Iwanowa, A. N. Alexandrowitsch**
Chemische Zusammensetzung und Struktur der Faserwandaußenschichten von
Kiefernulfat- und Polysulfidzellstoff,
Chimija Drewesiny, Nr. 1, S. 45-53, **1981**
- /122/ **S. A. Rydholm**
Pulping Processes,
Interscience Publishers, New York, London, Sydney, **1965**
- /123/ **O. Samuelson**
Some Undesirable Carbohydrate Reactions During Alkaline Cooking and Bleaching,
Proceedings Ekman-Days, Intern. Symp. on Wood and Pulping Chemistry, Stockholm,
Vol. 2, S. 78-82, **1981**
- /124/ **A. Seisto, K. Poppius-Levin, A. Fuhrmann**
Correlation between chemical, fibre and paper properties of peracid- and chlorine
dioxide-bleached pine and birch kraft pulps by multivariate analysis,
Paperi Ja Puu 80, Nr. 7, S. 520-528, **1998**
- /125/ **H. Sixta**
Handbook of Pulp, Vol. 1,
WILEY-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA, ISBN 3-527-30997-7, **2006a**

- /126/ **H. Sixta**
Handbook of Pulp, Vol. 2,
WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBN 3-527-30997-7, **2006b**
- /127/ **J. Sjöberg, M. Kleen, O. Dahlmann u.a.**
Analyses of carbohydrates and lignin in the surface and the inner layers of softwood
pulp fibres obtained employing various alkaline cooking processes,
Nordic Pulp and Paper Research Journal 17, Nr. 3, S. 295-301, **2002**
- /128/ **E. Sjöström**
The behavior of wood polysaccharides during alkaline pulping processes,
Tappi Journal 60, Nr. 9, S. 151-154, **1977**
- /129/ **E. Sjöström**
Wood Chemistry – Fundamentals and Applications,
New York, London: Academic Press, **1981**
- /130/ **I. Slavik, M. Pástečka, M. Kučerová**
Estimation of the Lactone and Ester Forms of Carboxyl Groups in Cellulose,
Svensk Papperstidning 70, Nr. 11, S. 365-370, **1967**
- /131/ **H. L. Spiegelberg**
The Effect of Hemicelluloses on the Mechanical Properties of Individual Pulp Fibres,
Tappi Journal 49, Nr. 9, S. 388-396, **1966**
- /132/ **P. Stenius**
Papermaking Science and Technology - Book 3 - Forest Products Chemistry,
Helsinki: Fapet Oy, ISBN 952-5216-00-4, ISBN 952-5216-03-9, **2000**
- /133/ **T. E. Timell**
Recent Progress in the Chemistry of Wood Hemicelluloses,
Wood Science and Technology 1, S. 45-70, **1967**
- /134/ **O. Töppel**
Faserstoffanalysen für den Papiermacher,
Das Papier 22, Nr. 1, S. 11-16, S. 64-72, **1968**
- /135/ **A. Treimanis**
Wood pulp fiber structure and chemical composition, their influence on technological
processes,
Nordic Pulp and Paper Research Journal 11, S. 146-151, **1996**
- /136/ **R. Trendelburg, H. Mayer-Wegelin**
Das Holz als Rohstoff, 2. Auflage,
CHV Carl Hanser, München, **1955**
- /137/ **R. Wagenführ**
Anatomie des Holzes, 4. neubearbeitete Auflage,
VEB Fachbuchverlag Leipzig, **1989**

- /138/ **J. R. Wood, P. A. Ahlgren, D. A. I. Goring**
Topochemistry in the chlorite delignification of spruce wood,
Svensk Papperstidning 75, Nr. 1, S. 15-19, **1972**

Danksagung

Ich möchte an dieser Stelle Herrn Prof. Klaus Fischer für die die Ermöglichung und Unterstützung dieser Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Allen Mitarbeitern des Instituts für Holz- und Pflanzenchemie danke ich für die vielen Diskussionen, die freundliche Unterstützung und Hilfeleistung in einer angenehmen Atmosphäre, die von großem Nutzen für meine Arbeit waren. Frau Ingeborg Schmidt möchte ich für die Untersuchungen und Beratungen im Zusammenhang mit der Molmassenverteilung danken. Die rasterelektronenmikroskopischen Zellstoffuntersuchungen wurden mit freundlicher Unterstützung von Herrn Ernst Bäucker vom Institut für Forstnutzung und Forsttechnik (TU Dresden) durchgeführt. Ebenso danke ich den Mitarbeitern der Professur für Papiertechnik (TU Dresden) für ihre Hilfsbereitschaft und die Unterstützung in allen fachlichen Fragen.

Mein größter Dank gilt meiner Familie, die immer ein großes Interesse an dieser Arbeit zeigte und mich verständnisvoll und geduldig unterstützt hat.